الجمهورية العربية السورية

جامعة حلب

كلية العلوم

قسم الكيمياء

المعالجة الكيميائية لمياه الصرف الصناعي لمعامل النشاء التي تعمل بالطريقة الرطبة

رسالة أعدت لنيل درجة الماجستير في الكيمياء

إعـــداد

أكرم يغمور

2010

الجمهورية العربية السورية
جامعة حلب
كلية العلوم
قسم الكيمياء

المعالجة الكيميائية لمياه الصرف الصناعي لمعامل النشاء التي تعمل بالطريقة الرطبة

رسالة أعدت لنيل درجة الماجستير في الكيمياء

إعـــداد

أكرم يغمور

بإشراف

الدكتور حسّان صدّيق **الدكتور نائل يسري**

2010

الجمهورية العربية السورية
جامعة حلب
كلية العلوم
قسم الكيمياء

تصريح

أصرح بأن هذا البحث " **المعالجة الكيميائية لمياه الصرف الصناعي لمعامل النشاء التي تعمل بالطريقة الرطبة** " لم يسبق أن قُبِل للحصول على أية شهادة ولا هو مقدم حالياً للحصول على شهادة أخرى .

المرشح

أكرم يغمور

DECLARATION

It is hereby declared that this work not already been introduced for any degree, and it is not being submitted concurrently for any other degree.

Candidate

Akram Yaghmour

الجمهورية العربية السورية
جامعة حلب
كلية العلوم
قسم الكيمياء

شهادة

نشهد أن العمل الموصوف في هذه الرسالة هو نتيجة بحث علمي قام به المرشح أكرم يغمور, تحت إشراف الدكتور حسان صدّيق ومشاركة الدكتور نائل يسري في قسم الكيمياء من كلية العلوم في جامعة حلب . وأي رجوع إلى بحث آخر في هذا الموضوع موثق في النص.

المرشح | **المشرفان**

أكرم يغمور | الدكتور حسان صدّيق | الدكتور نائل يسري

التاريخ : / /

CERTIFICATE

It is hereby certified that the work described in this thesis is result of the authors own investigations under the supervision of Dr **. H . SADDIK** , and Dr **. N. YASRI** in the department of chemistry , **UNIVERSITY OF ALEPPO ,** and any references to other research work has been acknowledged in the text

Candidate | **Directors of Studies**

Akram Yaghmour | Dr. H. SADDIK | Dr. N. YASRI

فهرس المحتويات

INDEX

الفصل الأول

CHAPTER ONE

I. القسم النظري والأبحاث السابقة

Theoretical Part and Review

I .1. المقدمة: Introduction

البيئة هي مجموعة من النظم الطبيعية والاجتماعية والثقافية التي يعيش فيها الإنسان والكائنات الحية الأخرى, والتي يستمدون منها زادهم ويؤدون فيها نشاطهم. فالحياة كانت ولم تزل وستبقى على الدوام إنساناً وبيئة. ويجب على الإنسان كونه الركيزة الأساسية لمكونات البيئة الطبيعية العيش في حدود نظام معين يُدعى نظاماً بيئياً. حيث لعب الإنسان دوراً سلبياً في الحفاظ على تلك الثروة العظيمة من خلال استثماره للبيئة التي تعطيه مصادر الحياة, فهو أساس التغيرات البيئية العميقة, وهو المسؤول عن استغلال كافة الموارد الطبيعية من جرّاء التقدم العلمي, والصناعي, والزراعي, والتكنولوجي الذي كان أسرع وأقوى من أن يلتفت الإنسان إلى صيحات التحذير التي أطلقها العلماء والباحثون. وبالتالي أصبحت مشكلة تلوث البيئة خطراً يهدد الجنس البشري وكل الكائنات الحية والنباتات [1].

كما يُعد ازدياد التعداد السكاني أحد أسباب تفاقم مشكلة التلوث، فقد أدى إلى وجود خلل في معادلة التوازن البيئي بين ما هو متاح للاستهلاك وما هو مطلوب لتغطية الاحتياجات المختلفة (السكانية - الزراعية - الصناعية). يدعو هذا الخلل إلى القلق، فمثلاً إذا كان يحتاج 1000 إنسان إلى 1000 تنكة ماء, أومليون إنسان إلى مليون تنكة ماء ولم تتوفر سيتم توزيع 1000 تنكة على مليون إنسان, وستكون النتيجة مأساة إنسانية. مما يستدعي المعالجة وبسرعة بحيث يدعم الصحة المستدامة والتنمية والأمن الغذائي [2].

بذلك نجد أن أهم العوامل المؤدية إلى تلوث البيئة ناتجة عن كلٍ من التوسع الصناعي, والتقدم التكنولوجي, وسوء استخدام الموارد الطبيعية, والانفجار السكاني.

I .2. أشكال التلوث: Pollution Forms

يمكن تصنيف أشكال التلوث بحسب الوسط المتلوث إلى:

- التلوث الجوي بأنواعه, الإقليمي كالأمطار الحامضية, والمحلي كالضباب الدخاني, والمنزلي كدخان السجائر, والغازات المنبعثة من الكيميائيات المنزلية, والأبخرة الخطرة المنبعثة عن مواد البناء كالعوازل والدهانات.
- التلوث المائي وينتج عن دخول بعض المواد الملوثة إلى الأوساط المائية كنتيجة لاختلاط المياه بمياه المجاري, أو بالمخلفات الصناعية, أو بالمواد الكيميائية السامة.
- تلوث التربة الناتج عن استعمال المبيدات الكيميائية قاتلات الحشرات والفطريات والأعشاب الضارة, والاستخدام المفرط لمياه الري الذي يؤدي إلى تمليح التربة. وكذلك التوسع العمراني الذي يؤدي إلى تجريف الأراضي الزراعية.
- التلوث الغذائي ويكون إما تلوثاً طبيعياً ينتج عن تحلل الغذاء بسبب سوء أو طول فترة التخزين. أو تلوثاً غير طبيعي كالتلوث الكيميائي للأغذية الناتج عن استخدام المواد الحافظة, والمواد الصباغية, والمعطرات في بعض المنتجات الغذائية.
- التلوث الفيزيائي والناتج عن التعرض للإهتزازات ذات التوترات المرتفعة أوالضجيج الصاخب.
- التلوث الإشعاعي الصادر عن التفجيرات النووية, ومن استعمال المواد المشعة كاليورانيوم, والثوريوم في العلم الحديث, وغيرها من المواد المشعة الناتجة عن الأفران الذرية, والمفاعلات النووية المنتجة للكهرباء [3].

I .3. مصادر التلوث: Pollution Resources

يمكن تصنيف مصادر أشكال التلوث السابقة وفق مجموعتين:

- مصدر طبيعي: كغبار الطلع, ونواتج الاحتراقات الطبيعية, ونواتج التفسخ الطبيعي, والغازات والأبخرة التي تقذفها البراكين في الغلاف الجوي. أما بالنسبة لتلوث المياه, فيعد النفط ومشتقاته من أهم المصادر الطبيعية, بالإضافة إلى مياه الصرف الصحي المنزلي.
- مصدر صناعي: ينتج عن فعل الإنسان سواءً نتيجة النشاط المتصل بالحياة والإنتاج الصناعي, أو نتيجة استعمال طرائق غير علمية أثناء الإنتاج أو المعالجة. وأهم المصادر الصناعية لتلوث الهواء هي محطات توليد الطاقة الكهربائية, ونواتج عمليات الاحتراق في المصانع, والفضلات

المشعة الناتجة عن المصانع الذرية. أما بالنسبة لتلوث المياه فتعد المخلفات الصناعية الناتجة عن مختلف الصناعات كالغذائية, والدوائية, والنسيجية, والمصابغ, ودباغة الجلود, وعمليات طلي وتهيئة المعادن, من أهم المصادر الصناعية لتلوث المياه, بالإضافة إلى المخلفات الزراعية الحاوية على بعض المبيدات العضوية المكلورة, وبعض الأسمدة التي ترفع من مستوى النترات في الماء. بالإضافة إلى ارتفاع الحرارة الناتجة عن استخدام المياه في تبريد المحطات الحرارية [4].

I .4. أهمية المياه: Importance of water

ترتبط حياة الإنسان على الأرض ونشاطاته الحيوية بوجود المياه, حيث تُعد المياه أساس الحياة [5]. فهي تحتل 71% من مساحة الكرة الأرضية, وتُشكل المياه المالحة 97% من إجمالي المخزون العالمي للمياه, أما الباقي فيمثل المياه العذبة. كما يوجد في الخلية الحية بنسبة 50-60%, ويتكون ثلثا جسم الإنسان من الماء, فهو يدخل في العديد من وظائفه, فهو يساعد على نقل المواد الغذائية من وإلى الخلايا, كما يساعد على التخلص من فضلات الجسم والمحافظة على درجة حرارته, أي في عملية الهضم [2]. ويساعد أيضاً على تبادل كل من غاز ثاني أكسيد الكربون والأكسجين, فالإنسان يستطيع أن يعيش بلا طعام لمدة شهر كامل أو أكثر ولكنه لا يستطيع أن يعيش بلا ماء أكثر من أسبوع [6].

I .5. مشاكل المياه في الوطن العربي: Water Problem in the Arabian Region

يعاني المواطن العربي العديد من المشاكل البيئية نتيجة لطبيعة الأوضاع الاقتصادية والاجتماعية، ويمكن القول، إن هناك بعض المشكلات التي تعد بحكم طبيعتها، ذات أبعاد خطيرة، ويفترض أن تحتل جانب الأولوية في الاهتمام، وضرورة اتخاذ التدابير الكفيلة بمعالجتها أو محاولة الحد من آثارها السلبية [7].

تعد مشكلة النمو السكاني في مقدمة هذه المشاكل، إذ يصنف معدل النمو السكاني في الكثير من البلدان العربية بشكل لا يمكن للموارد البيئية المتوفرة أن تغطيه، فضلا عما تولده من ضغوط في فرص السكن اللائق، والعناية الصحية، والطاقة، والمياه، والخدمات المختلفة, وغيرها من المتطلبات الأساسية. فلقد تضاعف عدد سكان الوطن العربي أكثر من 3 مرات مابين عامي 1950-1995، (من 74 مليون إلى أكثر من 256 مليون نسمة)، وبمعدل زيادة سنوية 2.8-3.0%. بموجب هذا المعدل يتوقع أن يصل عدد سكان الوطن العربي إلى حوالي 500 مليون نسمة مع نهاية الربع الأول من القرن الحادي والعشرين. وفي سورية يتوقع أن يصل العدد السكاني إلى 40 مليون خلال 30 عاماً (أي حتى 2040). والنتيجة هي الإجهاد البيئي نتيجة الضغوط التي تولدها الزيادة السكانية، وبسبب التفريط في استغلال الموارد، وعمليات التنمية غير المستدامة, وذلك من أجل سد حاجة

المتطلبات السكانية. علماً أن الموارد البيئية في هذه المنطقة تمتاز بمحدوديتها، وقابلية التجديد فيها لا تواكب عمليات التغيير هذه [7].

تقارب نسبة المياه السطحية في الوطن العربي 94%, في حين لا تتجاوز المياه الجوفية 6%. ويتركز الطلب على المياه في الوطن العربي بشكل أساسي في الزراعة, التي تستهلك حوالي 87% من مجموع السحب السنوي من موارد المياه، في حين يستهلك في الصناعة حوالي 7% والباقي للأغراض المنزلية والمدنية 6% [8].

تكتنف المياه العربية مشاكل عديدة، بسبب عدة عوامل منها ما يتعلق بالمناخ (سقوط الأمطار والثلوج وعوامل التبخر)، وتحول في أنماط هطول الأمطار نتيجة لتغير المناخ العالمي. أو بسبب وقوع مواردها خارج الحدود العربية، فضلاً عن أطماع الدول المجاورة تجاه هذه الموارد.

ويتوقع أن ينخفض حق الفرد العربي من المياه بين عامي (2000-2025) بنحو 30-50%، مما يولد عواقب خطيرة تؤدي إلى تفاقم الضغوط الحالية على مكامن المياه الجوفية وأنظمة المياه الطبيعية. وبذلك سوف تزداد نسبة سكان الوطن العربي الواقعين تحت خط الفقر المائي، ليبلغ حوالي 90% [9].

وعلى هذا الأساس لابد أن تكون هناك إجراءات سريعة للحد من تأثير هذه الظواهر البيئية، قبل أن تتطور هذه المشاكل وتهدد مستقبل الأجيال القادمة, ويجب أن لا تتوقف هذه الإجراءات، عند حدود المعالجات المحلية، والمبادرات الفردية، بل هناك ضرورة إلى تكثيف الجهود على الصعيد القومي، وذلك بسبب الطبيعة المتكاملة والمتشابكة لهذه المشاكل. يجب أن تكون هناك حلول وإجراءات تستند إلى أسس استراتيجية قومية للتعامل مع البيئة، والمياه بشكل خاص, على أساس الإمكانيات البيئية المتوفرة، ومحدودية الموارد، وتأخذ بعين الاعتبار، أهمية التحديات السياسية, والاجتماعية, والاقتصادية, ومخاطرها التي تنطوي على المتغيرات البيئية التي يمر بها العالم بشكل عام, والوطن العربي بصورة خاصة [9].

تعد سورية والسعودية ومصر من أكثر الدول العربية استخداماً للمياه المعالجة، حيث تعيد هذه الدول استخدام 60% من المياه الملوثة، ويبلغ نصيب سوريا حوالي 31%. لكن قد يعرّض إعادة استخدام المياه غير المعالجة أو المعالجة جزئياً، بغرض ري المزروعات، إلى بعض الأخطار الصحية, لذلك يجب أن تعالج المياه بشكل ملائم طبقاً لنوع استخدامها اللاحق لتتوافق مع معايير الصحة ومنعاً لانتشار الأمراض [10].

I .6. مشاكل المياه والتلوث في سورية: Water Problems and Pollution in Syria

تُقدر موارد المياه السطحية المتجددة والمياه الجوفية في سورية بحوالي 10,000 مليون متر مكعب سنويا. ويتطلب ما يقارب 400 مليون متر مكعب سنويا من أجل الحفاظ على مستوى الاستهلاك, حيث تستهلك الزراعة ما بين (86–90)% من الموارد المائية للبلاد من أجل العدد الحالي للسكان وهو 22 مليون تقريباً. إلا أن هذا الرقم في الاستهلاك قد تراجع قليلا نتيجة لتغييرات في السياسة الزراعية، وإدخال تحسينات على أساليب الري والزراعة ولكن من المتوقع أن يظل المستهلك الرئيس للموارد المائية نظراً لالتزام الحكومة الاكتفاء الذاتي من المحاصيل الغذائية مثل الحبوب، والتي تتطلب الري [11].

وبناءً على المعدلات الحالية للنضوب، فمن المقدر أن سوريا قد تواجه قريباً عجز في المياه في ثلاثة من أحواض أنهارها الكبرى بردى, واليرموك, والخابور. وسيتراكم هذا العجز المائي فيما إذا تعرضنا إلى سنوات جافة.

وللأسف تتأثر الكثير من المناطق السورية بتلوث المياه السطحية والجوفية بسبب مياه الصرف الصناعي والمنزلي، وقد أدركت الحكومة خطورة هذه المشكلة وبدأت بإنشاء وتشغيل محطات لمعالجة مياه الصرف الصحي والصناعي في بعض المدن, مما أدى إلى التخفيف من التلوث الجرثومي والكيميائي للمياه السطحية والجوفية في تلك المناطق، ويتم حالياً توسيع شبكات للصرف في المدن الصغرى وإنشاء محطات معالجة لتجمعات ما بين (1000-10000) نسمة.

كما يشغل استنزاف وتلوث الموارد المائية السطحية والجوفية في سورية خطة العمل البيئية الوطنية, الأولوية في مجال الإدارة المستدامة للموارد. وأصبح تأثير استنفاذ المياه ملموس في العديد من المناطق السورية, ومن الأمر المؤسف أنه يتم تغطية العجز على حساب المياه الجوفية. الأمر الذي سيؤدي إلى:

1. انخفاض منسوب المياه الجوفية في الآبار، الأمر الذي يؤدي إلى خروج بعض الآبار من الاستثمار الزراعي, وإلى حفر آبار في مناطق أخرى وبالتالي تقليل نسبة المحاصيل الزراعية, وهجرة بعض السكان من المناطق الريفية.
2. انخفاض منسوب مياه الينابيع العذبة التي تُستخدم في العديد من المجتمعات الريفية كمياه للشرب، أو جفافها في بعض الحالات.
3. زيادة مستويات الملوحة في بعض المناطق. كما أدى انخفاض منسوب المياه في الأنهار إلى تردي نوعية المياه.

أسفرت هذه الآثار عن ارتفاع تكاليف معالجة المياه، وفقدان الإنتاج الزراعي, وزيادة المخاطر الصحية على الأفراد [11].

كما تعاني سورية اليوم بشكل عام, من عدم كفاية إمدادات مياه الشرب لاسيما في دمشق والمناطق المحيطة، بالإضافة إلى إزالة الغابات، والإفراط في الرعي، وتعرية التربة, والتصحر, فالتجمع السكاني في مدينة دمشق هو الأكبر في سورية، ويتوقع أن يصل عدد سكانها إلى حوالي 8.3 مليون في عام 2020 و 13.8 مليون في عام 2040. وبالتالي يتوقع حصول عجز خطير في الموارد المائية لهذه المدينة كنتيجة لزيادة الطلب على المياه والموارد المائية المحلية المحدودة.

وتعود أسباب مشاكل التلوث إلى تصريف مياه المجاري غير المعالجة في المصادر المائية. وإلى وجود عدد كبير من المنشآت الصناعية كمعامل الإسمنت, والسكر, والزيوت, والمنظفات الكيميائية, والصناعات الغذائية, والمنشآت النفطية, ومعامل الغاز، ومعامل الأدوية، التي تطرح نفاياتها دون أية معالجة أو رقابة. أما مدينة حلب فيوجد فيها أكثر من 10 آلاف منشأة صناعية تطرح نفاياتها دون معالجة كافية التي تسبب تلوثاً للمياه والتربة [12].

لقد عملت سورية بالرغم من تأخرها في سن القوانين والتشريعات الخاصة بالبيئة على إحداث وزارة مستقلة للبيئة عام 1991, وقامت هذه الوزارة بحملة توعية بيئية ووضعت القوانين المناسبة, وشاركت في العديد من المؤتمرات الدولية الخاصة بمواجهة التلوث وأخطاره [13].

يعد معدل الاستهلاك الفردي للماء من أهم المعايير لقياس مدى تقدم الأمم, هذا المعدل يتناقص بشكل عام, مع ازدياد عدد سكان العالم ومع تناقص الاحتياط العالمي العام من المياه العذبة, ومع زيادة نسبة التلوث في البيئة. لذلك لابد لنا من أن نقف قليلا ونفكر في مستقبل المياه وكيفية الحفاظ عليها وهذا يحتم علينا القيام بالبحوث العلمية وإجراء الدراسات حول صيانة كل قطرة ماء, وإيجاد السبل الكفيلة لترشيد استهلاك المياه والبحث عن مصادر أخرى للمياه. وهذا ما نجده في الدول المتقدمة التي بدأت منذ سنوات عديدة بالاعتناء بمبدأ الدورات المغلقة للمياه حيث يتم معالجة المياه العادمة الصحية والصناعية ليعاد استخدامها من جديد في مجالات أخرى مثل الزراعة [13].

I .7. تأثير تلوث المياه على الصحة والبيئة:

Water Pollution effects on The Health and Environment

يؤدي تلوث مياه الشرب إلى تدمير صحة الإنسان من خلال إصابته بالأمراض المعوية ومنها: الكوليرا, التيفوئيد, الالتهاب الكبدي الوعائي, الملاريا, البلهارسيا, أمراض الكبد, وبعض حالات التسمم. كما لا يقتصر ضرره على الإنسان وما يسببه من أمراض، وإنما يمتد ليشمل الحياة في مياه الأنهار والبحيرات, حيث أن الأسمدة ومخلفات الزراعة في مياه الصرف تساعد على نمو الطحالب والنباتات المختلفة مما يضر بالثروة السمكية، لأن هذه النباتات تحجب ضوء الشمس

والأوكسجين للوصول إليها كما أنها تساعد على تكاثر الحشرات مثل البعوض, والقواقع التي تسبب الأمراض كالبلهارسيا على سبيل المثال.

إن عدم إمكانية التوصل إلى استخدام آمن للمياه يعد سبباً رئيساً للعديد من الأمراض, ويعرض حياة الملايين من البشر للخطر [14]. أشارت الإحصاءات إلى أن أكثر من مليار نسمة من سكان العالم يشربون مياه غير صحية، وأن أمراض الإسهال الناجمة عن التلوث تقتل 8.1 مليون شخص كل عام. ونسبة كبيرة منهم يعيشون في الدول المتخلفة، بشكل خاص في آسيا الوسطى وأفريقيا. حيث تسبب الإسهال الناتج عن شرب مياه ملوثة في عام 2002، بوفاة 22 شخصاً من كل مئة ألف من سكان الدول العربية, مقابل 6 وفيات من سكان أمريكا اللاتينية والكاريبي [15]. وقد أفادت منظمة الصحة العالمية عام 1996 بأنه يموت طفل واحد كل 8 ثواني نتيجة أمراض تتعلق بالمياه. كما يسبب تلوث المياه الأذى لأنواع عديدة من النباتات والحيوانات [14].

والأخطر من ذلك حين يقوم عدد كبير من المصانع بصرف المياه العادمة والمخلفات الصناعية في مياه الأنهار. وتعمل مياه الأمطار إلى جرف المواد الملوثة وتجميعها في السدود المقامة لأغراض الري, وتربية الأسماك, والاستجمام, وتوليد الطاقة الكهربائية. فتزداد بذلك عناصر الآزوت والفوسفور في مياه السد التي تساهم في نمو الطحالب التي تقلل من نسبة الأكسجين في هذه المياه، مما يلحق الضرر بالحياة المائية. ونظراً لتلوث مياه السد بالمواد الصلبة الناجمة عن الصناعات الكيميائية, وصناعة الورق, والكبريت, ومصافي البترول, ومصانع الجلود, فإنه يحظر على المواطنين الاقتراب من مياهه أو صيد الأسماك منه. ولا يخفى على أحد الآثار السلبية الناجمة عن استعمال هذه المياه في ري الخضراوات التي تستهلك طازجة كالخس والبقدونس والنعناع.

لذلك يجب اختيار مواقع الصناعات الملوثة بعيداً عن التجمعات السكانية كما ينبغي معالجة التلوث من خلال الحد من مسبباته وفرض الرقابة الدقيقة على مسببه [14]. ولقد أصدرت وزارة الزراعة في سورية مؤخراً قراراً بالإستمرار في تخفيض الزراعات المروية الصيفية التي تعتمد على الآبار. ومنعت من زراعة القطن في منطقة السلمية لحماية بقايا المياه الجوفية المستنزفة.

I .8. مصدر التلوث من صناعة نشاء الذرة: Industrial Corn Starch Wastewater

يُعد النشاء من مجموعة السكريات أو الكربوهيدرات الأكثر انتشاراً في الطبيعة, حيث تُختزن السكريات المتعددة كغذاء لوقت الحاجة في البذور والحبوب النباتية. قد تصل نسبة النشاء في بعض البذور أو الحبوب إلى 70%, أما في الدرنات والجذور فتكون نسبة النشاء أقل حيث تصل إلى 30%. تُعد حبوب الذرة والقمح المصدر الرئيسي للنشاء في العديد من دول العالم ومنها سورية.

بينما يُستخرج النشاء في دول أخرى من: الأرز, والبطاطا والتابيوكا (نبات استوائي ذو جذور نشوية).

يُستقلب النشاء في جسم الإنسان في الجهاز الهضمي بحلمهته بواسطة أنزيمات متعددة, ليعطي سكر الغلوكوز الأحادي المصدر الرئيس للطاقة في الجسم, الذي يُمتص عبر الأغشية المخاطية في الأمعاء ويصل إلى الكبد حيث يتم استقلاب أكثر من 60% منه كمصدر للطاقة.

يُستخدم النشاء في الكثير من الصناعات, الغذائية (القطر الصناعي, الرقائق المقلية, ..), والصيدلانية (صناعة الكبسول, ..), والكيميائية (صناعة الكرتون, ..), والنسيجية (صناعة السجاد..).

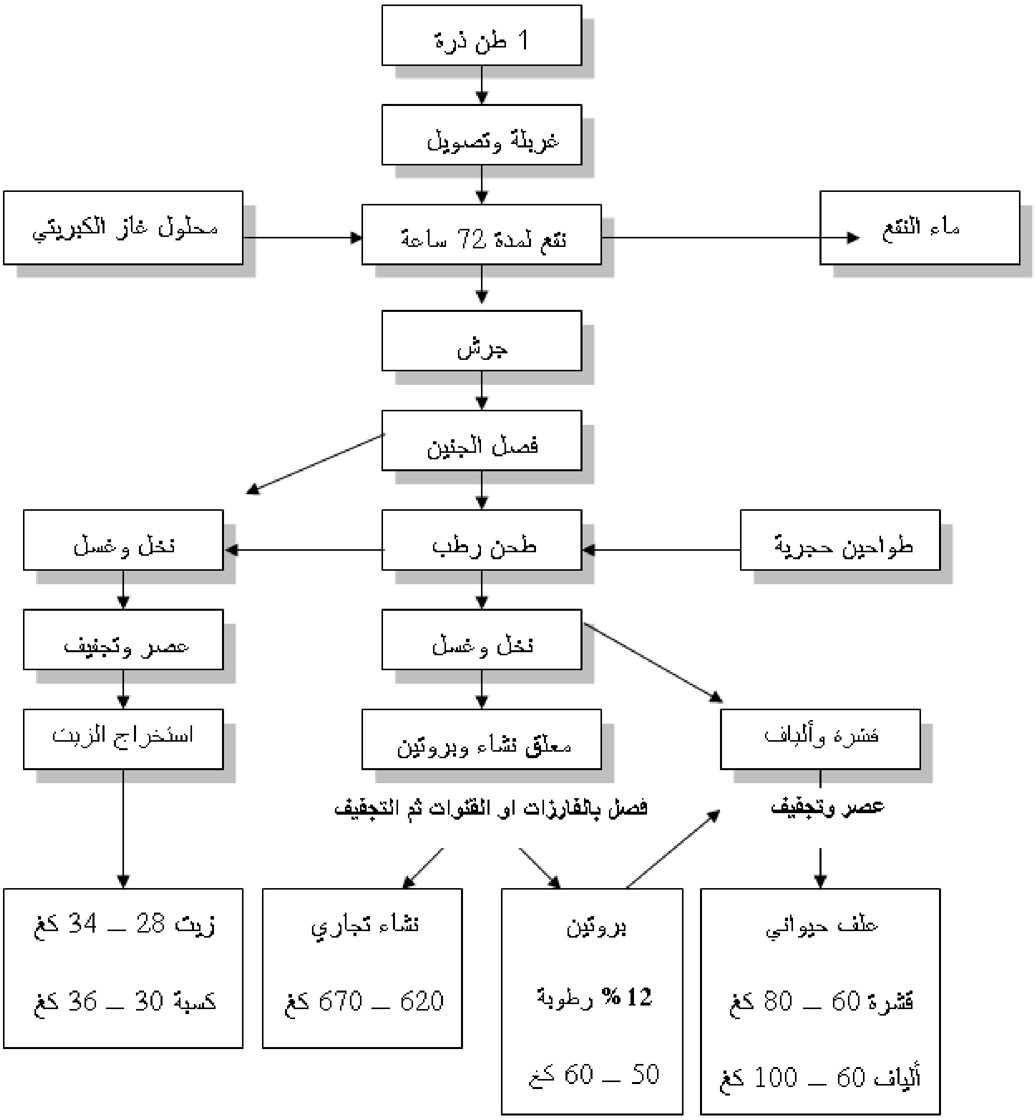
يتم استخراج النشاء في سورية من حبوب الذرة المستوردة من أمريكا اللاتينية, لكبر حجم حبوبها واحتوائها على نسبة عالية من النشاء, يُقدر بحوالي (60ـــ65)% وذلك بالطريقة الرطبة، التي تعتمد بشكل رئيس على استخدام الماء بكميات كبيرة كمادة مساعدة على الإنتاج. إن استخراج النشاء وفق هذه الطريقة ينتج عنه كميات كبيرة من المياه الملوثة, الأمر الذي يجعل من عملية تصنيعه مشكلة بيئية حقيقية.

يُتبع في استخراج النشاء من حبوب الذرة بالطريقة الرطبة الخطوات التالية [16, 17]:

1. الغربلة والتصويل.
2. عملية النقع بمحلول مائي لغاز ثاني أكسيد الكبريت (حمض الكبريتي).
3. عملية الجرش وفصل الرشيم.
4. عملية الطحن وفصل البروتين (الجلوتين) عن معلق النشاء.
5. التجفيف والحصول على النشاء.

الاستفادة من المخلفات الثانوية:

- تجفيف الرشيم واستخراج الزيت منه.
- تجفيف الألياف واستعمالها كعلف للحيوان.
- تجفيف البروتين واستعماله كعلف للحيوان أو في صناعة اللدائن والألياف الصناعية.



الشكل (1) مخطط توضيحي لمراحل إنتاج نشاء الذرة بالطريقة الرطبة

I .9. عملية النقع: The Process of Soak

في هذه العملية تنقع حبوب الذرة في وسط مائي لساعات طويلة وتحت ظروف معينة, قبل دخولها خطوط الإنتاج والغرض من عملية النقع هو:

1. تليين الحبة لتسهيل عملية الطحن وفصل مكونات الحبة فصلاً تاماً.
2. استخلاص المواد الذائبة الموجودة ضمن الحبة.
3. عملية غسيل للحبة.
4. إيقاف نشاط بعض الكائنات الحية الدقيقة.

تزداد رطوبة حبة الذرة أثناء عملية النقع لتصل إلى 45% كحد أقصى. ويستغرق هذا الارتفاع وقتاً لا يقل عن 72 ساعة من بدء عملية النقع. كما يعمل الماء على إذابة المواد الذائبة

الموجودة في حبة الذرة, لاسيما السكريات المختزلة وبعض الحموض الأمينية والأملاح المعدنية, ولزيادة عملية الذوبان وتليين حبة الذرة لسهولة فصل مكوناتها, ترفع درجة حرارة الماء أثناء النقع إلى 50-55° م مع مراعاة عدم ارتفاعها أكثر من ذلك خوفاً من انتفاخ حبيبات النشاء ضمن الحبة, وبالتالي حدوث تغيير في الصفات الطبيعية للنشاء, بالإضافة إلى إظهار بعض المتاعب في أثناء جلتنة النشاء في الخطوات الصناعية اللاحقة [18].

يضاف مع الماء أثناء عملية النقع حمض الكبريتي H_2SO_3 (محلول ثنائي أكسيد الكبريت) بتركيز 0.2 % لأن الماء النقي لا يكفي لإتمام عملية النقع على الوجه الأكمل للأسباب التالية:

- عدم الحصول على مردود أكثر من 64% من النشاء الموجود أصلاً في الحبة.
- عدم فصل مكونات الذرة فصلاً كاملاً.
- نشاط نمو الجنين في أثناء النقع في الماء النقي بحيث يحصل إنبات للحبة على حساب استهلاك النشاء الموجود فيها.
- يساهم وجود حمض الكبريتي بالقضاء على بعض الكائنات الحية الدقيقة الضارة بالنشاء وخاصة الأنزيمات المحللة للنشاء.

وقد وجد أن محلول ثنائي أكسيد الكبريت من أفضل المواد المستخدمة في نقع الذرة وذلك للأسباب التالية:

§ له صفات قاتلة لبعض الكائنات الحية.

§ له قدرة على فصل البروتين عن النشاء, وتسهيل انتشاره في الوسط المائي. ولا تعزى صفته هذه إلى صفاته الحمضية, ولكن إلى صفاته المرجعة.

§ يعمل على إزالة بعض الألوان الموجودة في حبة الذرة.

§ رخيص الثمن, مما يقلل من تكاليف الصناعة. يمكن تحضيره ضمن المصنع من حرق زهر الكبريت في أفران خاصة يمرر فيها الهواء, والغاز المنطلق يمر في خزانات يتساقط من أعلاها الماء على شكل رذاذ حيث يذوب فيه غاز ثنائي أكسيد الكبريت [18].

يجب الانتباه إلى عدم زيادة تركيز محلول ثنائي أكسيد الكبريت عن النسب المذكورة وخاصة في المرحلة الأولى للنقع, وذلك لعدم إيقاف نشاط الكائنات الحية المكونة لحمض اللكتيك التي توجد أصلا مع حبوب الذرة. حيث تنمو هذه البكتيريا بسهولة في مياه النقع عند الشروط الملائمة من الحرارة ودرجة الحموضة. حيث يعد وجود حمض اللكتيك في مياه النقع ذو فائدة كبيرة, إذ يعمل على إذابة كمية كبيرة من البروتين في الماء. كما يتحد مع أملاح الكالسيوم والمغنيزيوم ليشكل معها

أملاحا ذائبة وبذلك لا تترسب هذه الأملاح على أنابيب البخار التي تقلل من القدرة الحرارية لها [18].

يُلاحظ مما سبق أن أكثر مخلفات هذه الصناعة ضرراً هي مياه النقع, التي يتم طرحها بشكل دوري وبكميات كبيرة إلى البيئة. تتوقف كمية مياه النقع الناتجة على القدرة الإنتاجية للمصنع, حيث يتراوح حجم خزانات النقع ضمن المجال (5-30) طن ذرة. وتُقدر كمية المياه المستخدمة لجرش 1 طن ذرة بحوالي $1.5\ m^3$, ويتم في مصنع متوسط القدرة الإنتاجية جرش27 طن ذرة في اليوم تقريباً [19].

تحتوي مياه النقع الملوثة على مواد عضوية بكميات كبيرة جداً, تتألف هذه المواد العضوية من مواد ذائبة مُستخلصة من حبوب الذرة, والحاوية على مركبات نتروجينية وكربوهيدرات, إضافةً إلى بعض الحموض العضوية, والبروتينات, وحموض أمينية, وببتيدات, ومواد دسمة, وألياف, بالإضافة لبعض الأملاح اللاعضوية.

تُعد هذه المياه وسطاً مناسباً لتكاثر وانتشار الكثير من العوامل الممرضة, إضافة إلى الرائحة الكريهة الناتجة عن عمليات التخمر والتعفن والتحلل الذاتي الحاصلة ضمنها. حيث تحوي هذه المياه نسبة مرتفعة من الجراثيم, إضافةً إلى ارتفاع درجة حرارتها, ودرجة حموضتها. الأمر الذي يساعد على تنشيط بعض العمليات البيولوجية الحيوية الضارة, وزيادة نشاط الكائنات الحية الدقيقة, ونمو بعض أنواع المتعضيات, مما يؤدي إلى انخفاض نسبة الأوكسجين المنحل في هذه المياه, مما يتسبب بالقضاء على أشكال الحياة العليا (كالأسماك).

مما سبق نجد أنه يجب إيجاد طريقة لمعالجة هذه المياه, وذلك للتخلص من آثارها البيئية الضارة من جهة, والاستفادة الاقتصادية منها من جهة أخرى كإعادة استخدامها في الصناعة ذاتها أو الاستفادة منها في عمليات الري, أو طرحها بشكل مقبول بيئياً.

I .10. طرائق معالجة مخلفات النشاء: Starch Wastewater Treatment Methods

هناك عدة طرائق متبعة للاستفادة من مياه النقع, تتضمن إحدى هذه الطرائق تركيزها تحت الفراغ حتى تصل إلى نسبة 40ـــ50% من المواد الصلبة المنحلة. ثم يُعبأ ماء النقع المركز ويُرسل إلى مصانع البنسيلين والمضادات الحيوية [20], أو يُخلط مع القشرة والبروتين ليزيد من قيمتها كمادة للعلف [21, 22], لكن هذه الطريقة تتطلب أجهزة تركيز كبيرة لتبخير الماء الناتج كما تتطلب سعة كبيرة لرفع تركيز المواد الصلبة المنحلة من 10-50%, وإضافة إلى ذلك تترسب في أثناء التبخير بعض المواد والأملاح على أنابيب التبخير مما يقلل من القدرة الحرارية. لذلك تُعد هذه الطريقة غير اقتصادية وغير مفضّلة على الرغم من أنها شائعة الاستعمال.

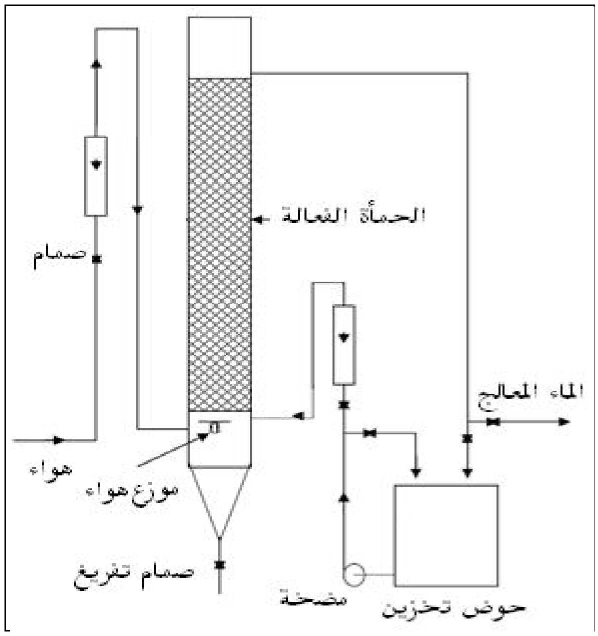
كما أن هناك معالجات حيوية مختلفة لمخلفات النشاء:

- منها ما يقوم على تفكيك الملوثات بشكل هوائي ضمن مفاعلات حيوية مصممة خصيصاً لهذا الغرض [23, 24].
- ومنها ما يقوم على المعالجة اللاهوائية [25, 26].

I .1.10. المعالجة الحيوية الهوائية:

تعمل بعض الشركات على معالجة المياه الناتجة من صناعة النشاء بالطرائق الحيوية الهوائية, وبوجود الأوكسجين كعامل ضروري لأكسدة المركبات العضوية, الذي يضاف إما على شكل هواء, أو على شكل أوكسجين, أو نترات. حيث تستخدم الحمأة المنشطة ضمن مفاعلات حيوية خاصة, الموضح في الشكل (2), وبوجود حبيبات من البولي بروبيلين ذات الكثافة المنخفضة كمادة مساعدة, وذلك لتحسين التلامس بين الطورين الغاز والسائل, وازدياد معدل انتقال الأوكسجين. وبذلك يتم تخفيض نسبة COD لهذا النوع من النفاية بمقدار 94.7% بعد مرور سبعة أيام من بدء المعالجة ضمن المفاعل.

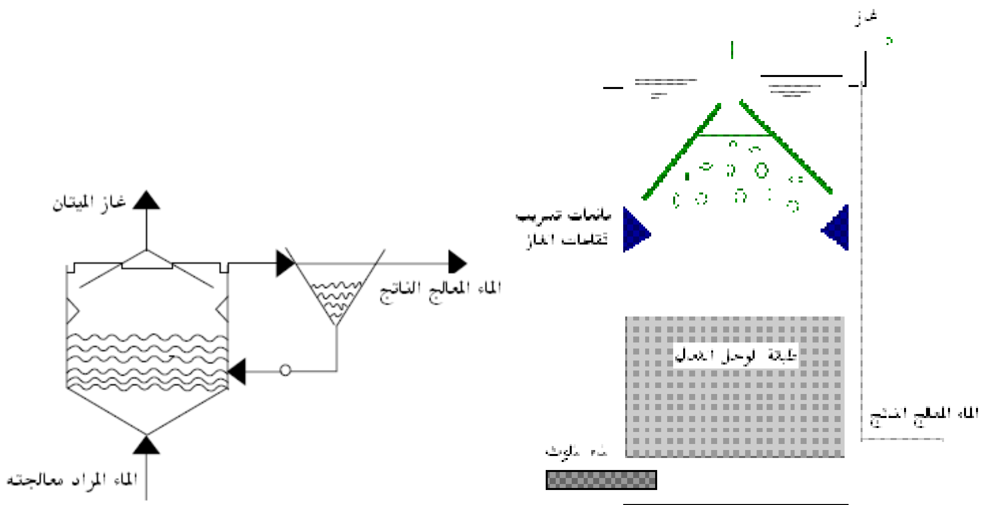
من محاسن هذه الطريقة أنها لا تتطلب استهلاك طاقة فهي تتميز بانخفاض تكلفتها, وتمثل تقنية متينة ذات استخدام واسع. ولكن من أهم مساوئها أنها تتطلب زمن احتفاظ كبير نسبياً, كما يجب فيها ضبط كلٍ من تركيز المواد الملوثة العضوية, و pH المياه قبل دخولها وحدة المعالجة. وتجنب المتغيرات المفاجئة في كل من التركيز, ودرجة الحرارة, والمواد السامة كالشوارد المعدنية. بالإضافة إلى تشكل رواسب طينية بكميات كبيرة والحاوية على مواد ممتزة غير مفككة التي تتراكم على سطح الحبيبات, وبالتالي تزداد سماكة الطبقة الحيوية التي تحتوي الكائنات الحية الفعّالة, مما يمنع من وصول الأوكسجين إليها في الطبقات العميقة, الأمر الذي يسبب مشاكل في استمرارية عملية المعالجة وفي نمو الكتلة الحيوية, ويقود هذا إلى خفض فعالية المفاعل الحيوي [23, 24].



الشكل (2): رسم توضيحي لمفاعل حيوي هوائي

I .2.10. المعالجة الحيوية اللاهوائية:

تعد هذه المعالجة أكثر كلفةً من المعالجة الهوائية إلا أنها تقوم بإنتاج الغاز الحيوي (الميتان) كمصدر للطاقة, كما أنها لا تُشكل كميات كبيرة من الرواسب الطينية (طمي), ويمكن تشغيلها بالنسبة للحمولات العالية من المواد الملوثة, فهي أكثر مقاومة للمتغيرات المفاجئة في تركيز الملوثات, وبالتالي فهي ذات تطبيق أوسع, مما يُسهم في تخفيض تكلفة المعالجة. وتتضمن هذه الطريقة عدة أنماط من الأنظمة تتعلق بسرعة المعالجة, والنظام الأكثر استخداما والأسرع هو الحمأة اللاهوائية باستخدام المفاعل الحيوي اللاهوائي والمعروف باسم UASB reactor الموضح في الشكل (3), الحاوي على طبقة من الوحل الفعّال يعيش ضمنها بكتريا لا هوائية [25, 26].



الشكل (3): رسم توضيحي لمفاعل حيوي لاهوائي UASB reactor

يُقدم هذا المفاعل اللاهوائي نظام معالجة فريد من نوعه تتحفز فيه المجموعات البكتيرية المتنوعة تحت شروط لاهوائية, لتقوم بتحويل المركبات العضوية المعقدة إلى مركبات بسيطة, ثم إلى غازي الميتان, وثاني أوكسيد الكربون. تتشابه آلية عمل هذه الطريقة مع تلك التي في الطريقة الهوائية إلى حد ما. تتضمن عملية التحطيم اللاهوائي عدة مراحل من التفاعلات المتوازية والمتتالية. فهي تعتبر عملية ميكروبيولوجية كاملة متعددة الأطوار.

تتضمن المراحل الأولى منها حلمهة وتخمير المركبات العضوية المعقدة (كالبروتين, والبولي سكريات, والليبيدات) بواسطة الكائنات الحية وبعض الخمائر إلى مركبات عضوية بسيطة (كالإيتانول, والفورمات, والبوتيرات, والبروبيونات, وبعض الحموض الدسمة ...), إضافة إلى الهيدروجين, وثاني أكسيد الكربون. تتلى مراحل التفكك لتتشكل حموض عضوية بسيطة, ومن ثم مرحلة تشكل الميتان. وتعد أهم وآخر مرحلة في عملية التحطيم اللاهوائي, وفيها تُحوّل المركبات البسيطة الناتجة من المراحل السابقة إلى الميتان.

$$CH_3COO^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow CH_4(g) + CO_2(g)$$

$$2H_2(g) + 1/2\,CO_2(g) \rightarrow 1/2\,CH_4(g) + H_2O$$

يعد غاز الميتان وثاني أكسيد الكربون المُنتَجاتَ الغازيةَ الرئيسيةَ لهذه العمليةِ. حيث تُشكّلُ هذه الغازاتِ تقريباً 75 إلى 80 % من الغازات التي تم جمعها, أما الحجم المتبقي فيتألف من الهيدروجين, والآزوت, وكبريتيد الهيدروجين.

بهذه الطريقة يتم إزالة حوالي 87% من COD نفايات صناعة النشاء (Cassava Starch). ويتم تحويل نسبة 83.6% من مقدار انخفاض COD هذه النفاية إلى غاز الميتان. والنسبة المتبقية تستهلك لنمو الكتلة الحيوية [25].

من مساوئ هذه الطريقة أن عملية تشغيل المفاعل تستغرق ستة أسابيع على الأقل لنمو الكتلة الحيوية وتشكل الحمأة الفعّالة. وتتطلب ضبط دقيق لدرجة الحرارة ودرجة pH المياه لكل خطوة من خطوات المعالجة, ويجب التأكد من عدم وجود مواد تسمم البكتيريا اللاهوائية (كالسيانيد, والمعادن الثقيلة, ومركبات الكبريت, والمركبات المهلجنة), كما أنها تحتاج في بعض الأحيان إلى إضافة بعض العناصر المغذية (كالفوسفور, والآزوت, والكالسيوم, ...). بالإضافة إلى الرائحة الكريهة الناجمة عنها [26].

I .3.10. طرائق المعالجة الأخرى:

كما تمت بعض الدراسات على محاولة الاستفادة من مخلفات النشاء لتوليد الطاقة الكهربائية وذلك باستخدام تقنية خلايا الوقود الميكروبيولوجي الحيوي. وتعتبر قيد الدراسة حيث بينت التجارب أنه يمكن الاستفادة من المعالجة اللاهوائية بتوليد تيار كهربائي ذي شدة ضعيفة [27]. لكن من مساوئها أنها تتطلب زمناً كبيراً نسبياً كما الحال في المعالجة الحيوية اللاهوائية, إضافة إلى استخدام الأغشية الخاصة التي تتمتع بخاصية انتقائية تمرير الشوارد, كما أنها لم تعطِ نتائج مرضية بعد.

ومن المعالجات الأخرى تقوم بعض الشركات بمعالجة الماء الناتج باستخدام الأغشية الخاصة المصممة لفلترة هذا الماء (كالتناضح العكسي) إلا أنها غير اقتصادية [28, 29], وذلك بسبب ارتفاع تكلفة هذه الأغشية التي يجب تبديلها باستمرار.

كما توجد طرائق أخرى للاستفادة من المواد الذائبة الموجودة في مياه النقع, ومن بينها استخلاص بعض الحموض الأمينية كالليسين والأرجينين, وذلك بإجراء ضبط pH المياه عند القيمة 7 باستخدام هيدروكسيد الكالسيوم حيث ترسب أملاح الكالسيوم وأملاح أخرى يتجمع معها جزء من البروتينات والببتيدات الموجودة في المياه. وبإجراء التثفيل لإزالة المواد الصلبة. يتم بعد ذلك الاستخلاص باستخدام مبادلات انتقائية خاصة تتبعها معالجة لاحقة للحصول على المركبات المطلوبة بشكل نقي. إلا أن هذه الطرائق لا تؤمن معالجة كافية للمياه كما أنها تعطي نسب قليلة من المواد، وتحتاج إلى مبادلات نوعية خاصة مما يجعلها مكلفة, وغير مجدية [30].

لا يُستفاد عملياً في البلاد العربية وخاصة في سورية من مياه النقع هذه لارتفاع تكلفة معالجتها.

فالعديد من المنشآت تقوم بطرح النفايات:

- إما بتمديدها ضمن الجداول أو المسطحات المائية.
- أو بطرحها في مجرى الصرف الصحي.

بينما تستخدم منشآت أخرى نظام الأحواض الواسعة والتي تعمل بالطريقة اللاهوائية الحيوية حيث تقوم بحبس النفايات لمدة 30 يوماً ومن ثم معالجتها بعد ذلك بشكل هوائي حيوي. لقد تم الحصول من هذه المعالجة على تخفيض 90% من قيمة BOD النفاية. لكن هذه الطريقة تتطلب مساحات واسعة, وزمن كبير نسبياً, بالإضافة إلى الرائحة الكريهة الناجمة عنها كما تتطلب ضبط قيمة pH الوسط والمحافظة على درجة الحرارة المطلوبة [26].

I.11. طرائق معالجة المياه الناتجة عن الصناعة:

Industrial Wastewater Treatment Methods

إن تطور طرائق معالجة مياه الصرف الصناعي لم يبدأ إلا حديثاً, ولكنه كان سريعاً وأسرع بكثير من تطور طرائق معالجة مياه الصرف الصحي. إن تركيب مياه الصرف الصناعي تختلف من صناعة إلى أخرى ومن منشأة إلى أخرى ضمن الصناعة الواحدة ومن يوم إلى يوم بل من ساعة إلى ساعة ضمن المنشأة الواحدة. لقد كان هذا الاختلاف تحديا لمهندسي معالجة المياه ليعتمدوا طرائق محددة لمعالجة مياه الصرف الصناعي.

تعد معالجة مياه الصرف الصناعي أمر لا يمكن فصله عن إدارة التلوث الصناعي, أو إدارة النفايات الصناعية, لأن الصناعي يمكنه أن يتحكم نوعاً ما بكمية ونوعية مياه الصرف الصناعي وذلك باختيار المواد الأولية وطرائق التصنيع [31].

I .1.11. المعالجة الكيميائية: Chemical Treatment

لعبت المعالجة الكيميائية دوراً ثانوياً في معالجة مياه الصرف الصحي, أما في الصناعة فعلى العكس من ذلك. تعتمد كثير من الصناعات على الطرائق الكيميائية لمعالجة مياهها الملوثة, وهذا ينطبق بالدرجة الأولى على الصناعات العضوية, على الرغم من أن معظم الصناعات تطبق المعالجة الكيميائية إلى حد ما. إن اختيار نظام المعالجة الكيميائية يعتمد على كمية ونوعية المياه الملوثة وعلى كلفة وتوفر المواد الكيميائية اللازمة للمعالجة. ومن المعالجات الكيميائية نذكر:

1) **ضبط الـــ pH**:

يُعد من مؤشرات المعالجة الكيميائية الأكثر أهمية, لأن الماء الملوث لا يمكن طرحه إلى مصادر المياه الطبيعية أو إلى محطات المعالجة إذا كان حمضياً أو قلوياً. يجب تعديل قيمة الـــ pH للماء الملوث إلى قيم معتدلة, وفي بعض الأحيان يمكن القبول بالمجال (5–10) ولكن المجال يكون أضيق بكثير عند طرح الماء في دفق المياه الطبيعية (6–8.5). غالباً ما يُستخدم حمض الكبريت في تعديل القلوية, وفي بعض الأحيان يمكن استخدام ثاني أكسيد الكربون الناتج عن غازات الاحتراق لتعديل القلوية بشرط تأمين تجهيزات تلامس مناسبة. أما المياه الحمضية فيمكن تعديلها باستخدام ماءات الصوديوم, أو كربونات الصوديوم, أو ماءات الكالسيوم التي تُعرف بالكلس والذي يُمثل الخيار الأرخص. يتطلب في بعض الأحيان عمليات ضبط قيم pH المحاليل إلى قيم تختلف عن القيم المعتدلة, حيث تكون في هذه الحالة عملية الضبط خطوة وسيطة في بعض أنظمة المعالجة. فمثلاً يتطلب لترسيب معظم المعادن الثقيلة, ولتفكيك السيانيد, وكذلك إزالة الأمونيا من الماء باستخدام الهواء أو البخار قيم pH مرتفعة. وبالمقابل يتطلب كسح الفينول, أو تحويل السيانيدات إلى مركبات طيارة, أو إرجاع الكرومات في صناعة الطلي الكهربائي, قيم pH منخفضة [31].

2) **التخثير الكيميائي**: **Chemical Coagulation**

يعد شكلاً غير مباشر للترسيب, حيث لا تتفاعل المواد الملوثة مباشرة مع المادة الكيميائية المضافة, ولكنها تتجمع وتزال ضمن مادة الراسب المتشكل [32]. وعرفت هذه الطريقة في معالجة المياه الملوثة الناتجة عن الصناعات النسيجية بشكل واسع, وطبقت كمرحلة مكملة لعملية المعالجة الحيوية [33].

تعتمد درجة التخثير على:

1- تواتر تصادم الخثيرات مع بعضها. ويمكن التحكم به عن طريق التحكم بسرعة الخلط.

2- ميل هذه الخثيرات للإلتصاق ببعضها لدى تصادمها.

ويمكن تحسينه عن طريق إضافة عوامل التخثير. لأن دور عوامل التخثير هي:

1- تعديل قوى التنافر حول المواد المعلقة مما يتيح المجال لقوى فاندرفالس لكي تعمل على جذب الجزيئات إلى بعضها وتصادمها.

2- ترسيب الخثرات الملتصقة كهيدروكسيدات المعادن التي تصطاد في طريقها المواد المعلقة والمسببة للون.

3- عمل جسور بين المواد المعلقة وذلك باستخدام بوليميرات طبيعية أو صناعية ذات سلاسل طويلة وأوزان جزيئية كبيرة.

ولتحقيق تخثير ناجح يجب ضبط العوامل التالية [34]:

1- كمية شوارد الألمنيوم أو الحديد لتكون أقل ما يمكن وتشكيل خثرات غير منحلة.

2- وجود شاردة سالبة قوية مثل الكبريتات أو الكلوريد.

3- ضبط قيمة pH ضمن مجال محدد.

كما تؤثر درجة حرارة الماء أيضاً على عملية التخثير فعند درجات حرارة قريبة من نقطة التجمد يجب زيادة المزج وزيادة كمية عوامل التخثير.

يتم عادةً اختيار عامل التخثير تجريبياً, ومن أكثرها استخداماً للتخثير الكيميائي: كبريتات الألمنيوم $Al_2(SO_4)_3$, كبريتات الحديد $Fe_2(SO_4)_3$, كبريتات الحديدي $FeSO_4$, وبعض البوليميرات.

من مساوئ هذه الطريقة احتواء الراسب المتخثر على مواد ملوثة تتطلب معالجة لاحقة. إضافة إلى أنها طريقة مكلفة بسبب الحاجة المستمرة لتزويد الوسط المعالج بالمواد المخثرة.

3) الأكسدة الكيميائية: Chemical Oxidation

تعد من الطرائق الأكثر كلفةً لأنها تستخدم مواد كيميائية تدعى بالمؤكسدات, إلا أنها قد تكون فعّالة لبعض الملوثات الصناعية المقاومة. حيث تقوم هذه المؤكسدات بتحطيم المركبات الملوثة

الخطرة إلى مركبات ملائمة للبيئة. تُستخدم الأكسدة الكيميائية على نطاق واسع حيث تستطيع أن تُحطم العديد من المركبات الكيميائية بمختلف أنواعها كالوقود, والمذيبات, والمبيدات. ومن أكثر المؤكسدات استخداماً الماء الأوكسجيني, وبرمنغنات البوتاسيوم (الأرخص), كما يعد كل من الكلور والأوزون من المؤكسدات القوية الأوسع تطبيقاً بالنسبة للملوثات صعبة الأكسدة كالسيانيدات, والمركبات الفينولية, والأصبغة وغيرها. لكن باعتبارهما من الغازات فهناك صعوبة في استخدامهما. ويعد كل من الهواء والأوكسجين من العوامل المؤكسدة الضعيفة ولكنها مفيدة إذا استخدمت مع المتعضيات الدقيقة. يضاف مع المؤكسدات في بعض الأحيان مواد محفزة تزيد من سرعة وفعالية عملية الأكسدة. كمثال على ذلك عند استخدام الماء الأوكسجيني مع الحديد كمادة محفزة (كاشف فينتون) ينتج مركبات فعالة تدعى بالجذور الحرة التي يمكنها أن تُحطم الملوثات العضوية صعبة الأكسدة بشكل أكبر من استخدام الماء الأوكسجيني بمفرده.

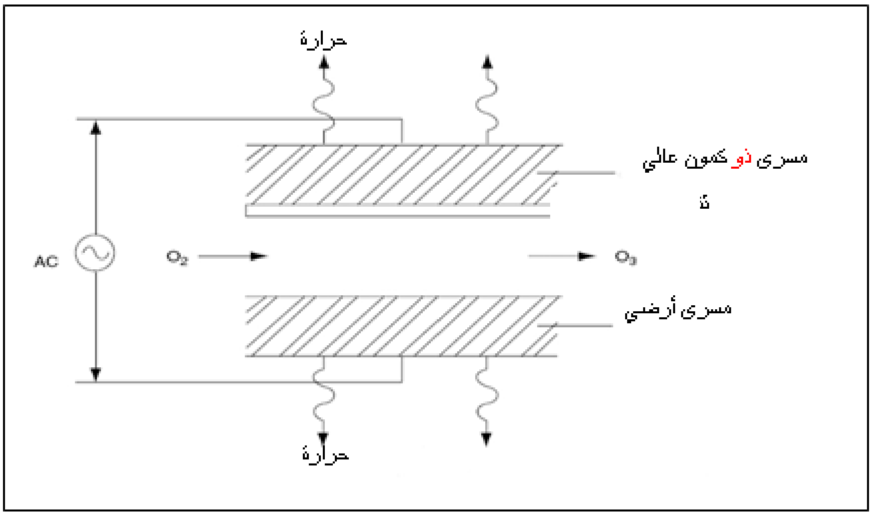
تستغرق عملية الأكسدة الكيميائية, بشكل عام, وقتاً يتعلق بكمية الملوثات المتواجدة, وتعتبر من المعالجات الكيميائية السريعة بالمقارنة مع الطرائق الأخرى. ومن مساوئ هذه الطريقة أنها تسبب تأكسد وتآكل الأجهزة المستخدمة, ويمكن أن تتسبب بحروق جلدية عند تعرضه لها لذلك يجب ارتداء ملابس واقية مناسبة. ويمكن أن تنفجر إذا ما استخدمت في ظل ظروف خاطئة [35].

4) **الأكسدة بالأوزون**: Ozonation

الأوزون غاز عديم اللون ذو رائحة واخزة يمكن استشعارها عند تراكيز منخفضة تتراوح ما بين ppm (0.02 –0.05). ويعد عاملاً مؤكسداً قوياً قادراً على أكسدة العديد من المركبات العضوية واللاعضوية، بالإضافة إلى إمكانية استخدامه في تعقيم المياه من الأحياء الدقيقة. تُصنف القوة المؤكسدة ضمن قائمة المواد الكيميائية المستخدمة في معالجة المياه الملوثة بعد جذور الهدروكسيل الحرة. ومن المحتمل أن يتفكك الأوزون في المياه مشكلاً جذور الهدروكسيل الحرة التي تساهم بدورها في أكسدة المركبات العضوية [36].

تم استخدام هذه التقنية في السنوات الأخيرة والتي تعتمد على توليد الأوزون باستخدام قوس تفريغ كهربائي, وذلك بتطبيق كمون مرتفع نسبياً أنظر الشكل (4), حيث يؤمن الكمون المرتفع بين المسريين الطاقة الكافية لتفكيك الارتباط بين ذرتي الأكسجين مؤدية إلى تشكل الأكسجين الذري الذي يرتبط مع الأوكسجين الجزيئي مشكلاً الأوزون, ومن ثم ضخه مع الهواء الجاف على المحاليل الملوثة [37].

$$3O_2 \leftrightarrow 2O_3$$



الشكل (4): رسم توضيحي لمفرغ كهربائي يتم إمرار الأكسجين فيه لإنتاج الأوزون

تعتمد طريقة الأكسدة بالأوزون بشكل كبير على خواص الماء الملوث المراد معالجته (pH، تركيز المواد الملوثة، الخ...). إذ يجب إجراء عملية الأكسدة بالأوزون عند قيم pH أكبر من 7 لزيادة نسبة تفكك الأوزون إلى جذور حرة قادرة على تحطيم الملوثات العضوية.

ولكن من مساوئ هذه الطريقة أنها تحتاج إلى طاقة كهربائية عالية, والتي يمكن أن تكون مكلفة, وهي غير فعالة لإنقاص قيم كل من COD و BOD بالإضافة إلى إمكانية تشكل أكاسيد الآزوت في أثناء توليد الأوزون من تفاعل الأكسجين الحر مع الآزوت الجوي، لذا يتطلب توليد الأوزون باستخدام اسطوانات أكسجين نقي لتلافي هذا التفاعل مما يزيد التكلفة [38].

5) **الأكسدة الفوتوكيميائية الوساطية**: Photocatalytic Oxidation

تعد طريقة الأكسدة الفوتوكيميائية الوساطية تقنية بسيطة وفعالة وسهلة التحكم, وهي تطبق من أجل إزالة الملوثات العضوية, وبعض الملوثات اللاعضوية, والأحياء الدقيقة من المياه الملوثة [39].

تتضمن هذه الطريقة الأكسدة بالفوتونات الناتجة عن الأشعة ما فوق البنفسجية (UV), وبوجود وسائط من أنصاف نواقل غير متجانسة مثل TiO_2. يهيج الإشعاع فوق البنفسجي, في هذه الطريقة, الإلكترونات الموجودة على سطوح أنصاف النواقل، مما يؤدي إلى تشكل فجوات موجبة الشحنة على المدارات التكافؤية. إن الالكترونات سالبة الشحنة والفجوات موجبة الشحنة يمكن أن تتحد مجدداً لتنتج طاقة، أو أن تتفاعل مع المركبات الأخرى لتفككها [39].

تتم المعالجة إما باستخدام المفاعل الوساطي الشمسي المستوي عن طريق إمرار المياه الملوثة على السطح المغطى بالوسيط TiO_2 بسرعة محددة وسماكة محددة, أو من خلال قناة تحيط

بمصباح يصدر أشعة UV وتكون هذه القناة مغلفة بألياف زجاجية مغطاة بأكسيد التيتانيوم. تعد هذه الطريقة فعالة في تنقية وإزالة الرائحة من المياه التي تحتوي على نسب ضئيلة من الملوثات السامة.

من محاسن هذه الطريقة الاستخدام المحدود للمواد الكيميائية، فهي طريقة سهلة التحضير, بالإضافة إلى أنّ أكسيد التيتانيوم مركب غير سام, وتستخدم كإضافات في الصناعات الغذائية والدوائية. في حين تكمن أهم مساوئها في التكلفة العالية لمصباح الــ UV. تعتمد دقة هذه الطريقة على كل من البنية الجزيئية للمركب, وقيم الــ pH, وطول الموجة, وكثافة الضوء المستخدم. وجد أنه باستخدام هذه الطريقة يمكن خفض قيم COD بالتزامن مع إزالة اللون من المخلفات الصناعية [40].

مما سبق نجد أن المعالجة الكيميائية تحتاج إلى ضبط عملية المعالجة بشكل كبير أكبر منها في حالة طرائق المعالجة الأخرى. لأنه إذا استُخدمت المواد الكيميائية بكميات زائدة, أو كان زمن التلامس غير مناسب فإن التفاعلات الكيميائية لن تتم بالشكل الأمثل مما يسبب تشكل ملوثات كيميائية أخرى جديدة صعبة المعالجة.

I .2.11. المعالجة بالفلترة: Filtration Treatment

تعد المعالجة بالفلترة من المعالجات الحديثة التي تُستخدم بشكل واسع في التطبيقات الصناعية, وذلك بسبب سهولة تطبيقها لإزالة المواد الصلبة المعلقة في المياه. حيث تكون هذه المعلقات إما موجودة أصلاً في المياه, أو تشكلت نتيجة عمليات المعالجة الأولية كالتخثير, والترسيب. من أهم أنواع أوساط الفلترة التي تُستخدم في مجال معالجة المياه: الرمل السيليسي, الانتراسيت, الكالسيت, والغرانيت. كما تُقسم الفلاتر إلى نوعين هما فلاتر الضغط, وفلاتر الجاذبية. ومن الفلاتر الأكثر شيوعاُ التي تُستخدم في الصناعة نذكر الفلترة الرملية السريعة, والفلترة متعددة الأوساط, والفلاتر الميكروية [34].

I .3.11. المعالجة بالإمتزاز: Adsorption Treatment

تُستخدم فلاتر الفحم الفعّال من أجل إزالة الطعم والرائحة واللون من الماء بالإضافة إلى تخليص الماء من الكلور. إلا أن الفحم الفعّال يستخدم عادة عندما يكون تركيز المواد العضوية المسببة للطعم أو الرائحة منخفضاً. وذلك بسبب سعة الكربون المحدودة على إمتزاز المواد العضوية, وعلى الرغم من ذلك يمكن تنشيطه بالبخار أو بطرائق أخرى لاستعادة جزء من قدرته الأصلية على الإمتزاز.

إن استخدام أيّة مادة مازة، سواءً كانت مبادلاً شاردياً, أو كربوناً فعالاً, أو مادة لاعضوية، لإزالة المواد الملوثة من المياه، يعتمد على التوازن بين الأنواع الحرة للمواد مع نظيراتها المازة.

حيث وجد أنه إذا كان المحلول المعالج مزيجاً من مركبات مختلفة, فإن ارتباط الجسم الماز لا يكون متساوي الدرجة، وبالتالي فإن الأنواع التي ترتبط بدرجة ضعيفة ستستبدل بالأنواع ذات الارتباط القوي [41].

بشكل عام, يجب أن تتصف المادة المازة المستخدمة في معالجة المياه بما يلي [42]:

- قدرتها العالية على الإمتزاز.
- فعالة لامتزاز مجال واسع من المواد العضوية.
- قابليتها لإعادة الاستخدام أو التنشيط.
- كلفتها المنخفضة.

تتلخص مساوئ هذه الطريقة في تشكل رواسب طينية أو معلقات، مما يتطلب عمليات معالجة معقدة وطويلة لاحقة، التي قد لا تزيل التأثير السام للمركبات المتواجدة. بالإضافة إلى أن أغلب المواد المازة المعروفة حتى اليوم تكون ذات كلفة عالية نسبياً، بالإضافة إلى أن عملية إعادة تنشيطها يزيد من تكلفتها [43].

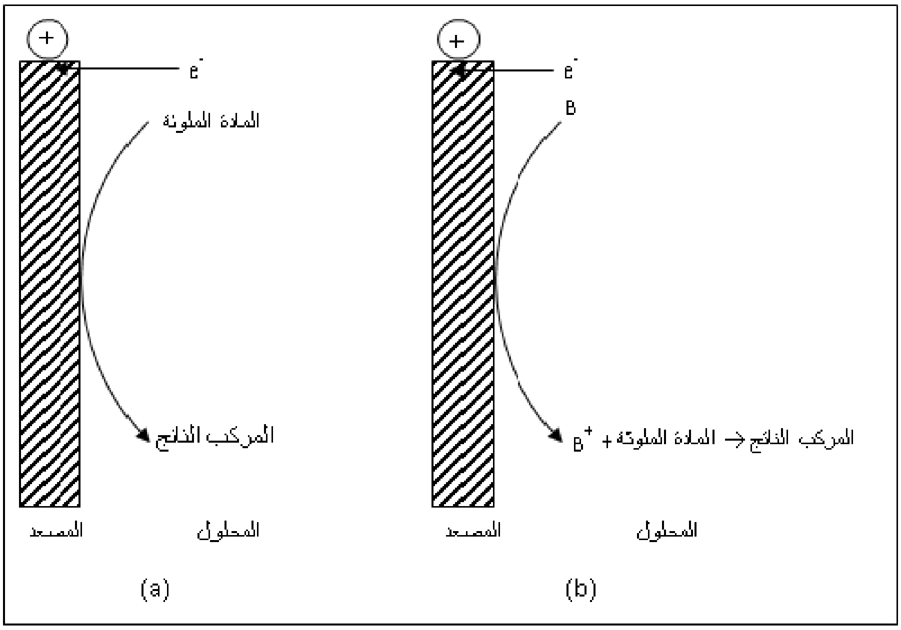
I .4.11. المعالجة بالطرائق الالكتروكيميائية: Electrochemical Treatment

إن تطور التقانات الالكتروكيميائية باعتبارها مصدراً جديداً لطرائق المعالجة النظيفة غير الملوث للبيئة, بالإضافة إلى التسهيلات التي تقدمها في استخدامها آلياً, يسمح لنا باستمرار تطوير طرائق المعالجة الالكتروكيميائية للمياه. فقد زاد الاهتمام منذ أواخر القرن العشرين بالطرائق الالكتروكيميائية في معالجة المياه الملوثة, لأنها تُعد من الطرائق البديلة والاقتصادية وذات كفاءة عالية في إزالة المواد العضوية [44]. حيث تم التركيز مؤخراً على تطوير الطرائق الالكتروكيميائية كالأكسدة الآنودية, والأكسدة الالكتروكيميائية غير المباشرة, والترسيب المهبطي, وتطبيقاتها في معالجة المياه في البلدان المتقدمة على مستوى صناعي كبير. حيث تم استخدام هذه التقانات لتحطيم الملوثات العضوية الموجودة في المخلفات الصناعية السائلة [45, 46], كالفينول [47, 48], والسيانيد [49] والمخلفات النووية [50], ومخلفات صناعة التبغ [51], والمياه العادمة للصناعات النسيجية والمصابغ [52], ومياه صرف المدابغ [53], وإزالة وفصل الشوارد المعدنية من نفايات تلبيس المعادن. أما بالنسبة لنفايات الصناعات الغذائية فتم التطرق لمياه صرف صناعة الألبان [54], ومياه الصرف لمعاصر زيت الزيتون [55], ومخلفات صناعات التقطير [56, 57], ومخلفات صناعة الجعة [58], ومخلفات صناعة السكر [59]. ومازالت بعض التقنيات الأخرى قيد الدراسة في مخابر البحث العلمي.

تتميز طرائق المعالجة الالكتروكيميائية للمياه عن الطرائق الكيميائية بأن الأخيرة تتطلب إضافة كميات كبيرة من المواد الكيميائية التي تكون في بعض الأحيان غير مرغوب بها. فالمعالجة الكيميائية تخفض سمية الوسط, إلا أنها ترفع الملوحة أو حجم الحمأة الناتجة عن المعالجة. لهذا فإن محصلة المعالجة الكيميائية غالباً ما تكون تغيير شكل التلوث عوضاً عن الإزالة الحقيقية له. أما طرائق المعالجة الالكتروكيميائية فتقوم بإزالة التلوث, وتوفر إمكانية استرجاع المواد الأولية من المياه الصناعية. كما يُستخدم بالطرائق الالكتروكيميائية مفاعلات بسيطة سهلة التشغيل والمراقبة, ولا تحتاج لضبط درجات الحرارة. قد تحتاج هذه الطرائق لإضافة كهرليت مناسب لتحسين الناقلية الكهربائية دون الحصول على مخلفات غير مرغوب بها [60] . تُصنف, بشكل عام, طرائق المعالجة الالكتروكيميائية ضمن:

1. الأكسدة الآنودية التي تتضمن تحطيم المركبات العضوية إما بطرق مباشرة حيث تُدمص المركبات العضوية الملوثة على سطح المصعد, ثم تتحطم نتيجة انتقال الالكترونات. أو بعمليات الأكسدة غير المباشرة التي تتم في عمق المحلول بواسطة الجذور الحرة المتولدة كهربائياً عند الآنود (ClO_2, Cl_2, ClO^-, O_3) أو عند الكاتود (H_2O_2)، الشكل (4) [61].

2. التخثير الالكتروكيميائي, الذي يتضمن توليد مواد مخثرة من الانحلال الكهربائي للمساري كالحديد أو الألمنيوم [61].



الشكل (4): شكل توضيحي للعمليات المسروية أثناء معالجة الملوثات العضوية بالتحليل الالكتروكيميائي (a) التحلل الالكتروكيميائي المباشر بالأكسدة الآنودية حيث تتأكسد المادة الملوثة عند سطح المسرى.

(b) التحلل الالكتروكيميائي غير المباشر وفيها تتفاعل المادة الملوثة ضمن المحلول مع الكاشف المتولد كهربائياً B^+ الناتج من أكسدة المادة غير الفعالة B .

مما سبق نستنتج أن الطرائق الالكتروكيميائية لمعالجة المياه الملوثة تمتاز عن غيرها من طرائق المعالجة الأخرى بعدة ميزات [62, 63]:

أ- تعد المعالجة الالكتروكيميائية صديقة للبيئة لأن العامل الفاعل عند المساري هو الإلكترون. ولكنها تحتاج في بعض الأحيان لبعض الإضافات الكيميائية لزيادة الناقلية.

ب- يمكن أن تعالج الطرائق الالكتروكيميائية الملوثات الصلبة أو السائلة أو الغازية لتوليد نواتج عضوية أو لاعضوية وغالباً ما تكون هذه النواتج مفيدة.

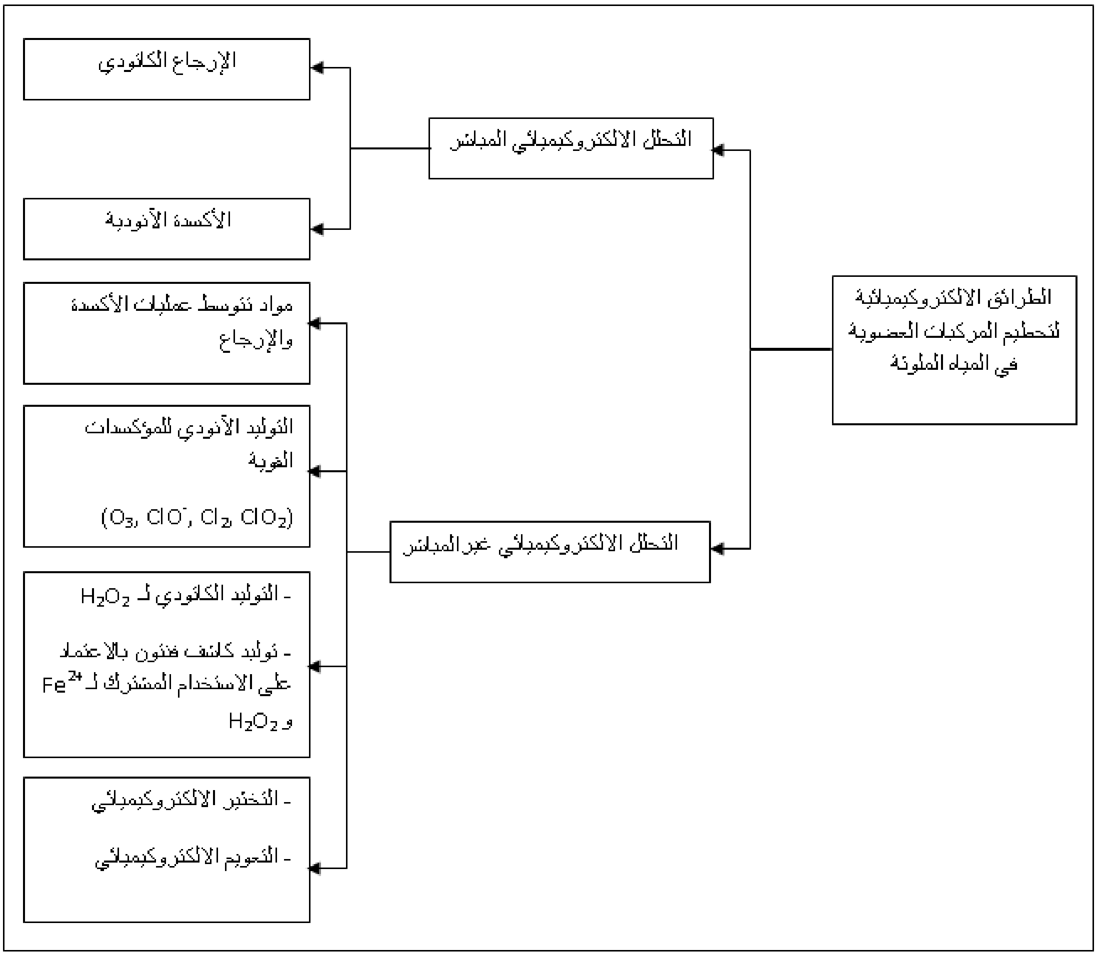
ج- تجرى العمليات الالكتروكيميائية عند درجات الحرارة والضغوط الجوية العادية.

د- تستخدم كميات قليلة من المواد الكيميائية المضافة وتصمم المساري والخلايا بحيث تقلل من خسارة الطاقة.

هـــ- يمكن توجيه التفاعل انتقائياً من خلال التحكم بالكمون المطبق المناسب، وهذا من شأنه أن يمنع تشكل نواتج ثانوية غير مرغوبة.

و- تحتاج العملية لأجهزة بسيطة وسهلة الاستخدام ويمكن أن تكون غير مكلفة وتستخدم لفترات طويلة.

يوضح المخطط (1) تصنيف الطرائق الالكتروكيميائية المستخدمة في معالجة المركبات العضوية الموجودة في المياه الملوثة [62].



المخطط (1): **تصنيف الطرائق الالكتروكيميائية المستخدمة في معالجة المركبات العضوية المتواجدة في المياه الملوثة**

I .1.4.11. الأكسدة الآنودية: Anodic Oxidation

تعد من أهم الطرائق المستخدمة في مجال المعالجة الالكتروكيميائية, حيث ظهرت هذه الطريقة في أوائل السبعينيات من القرن الماضي، وطبقت في معالجة المياه الناتجة عن صناعة النسيج والصناعات المرتبطة به. تتضمن الأكسدة الآنودية تحطيم الملوثات العضوية إما مباشرة تتم على سطح المصعد, حيث تُدمص المركبات العضوية الملوثة على سطح المصعد حيث تتحطم. أو بعمليات الأكسدة غير المباشرة التي تتم في عمق المحلول بواسطة الجذور الحرة المتولدة ضمن الخلية الالكتروكيميائية [61].

توجد طريقتان لإزالة التلوث من المياه باستخدام الأكسدة الآنودية:

- **طريقة التحويل الالكتروكيميائي:** وفيها يتم تحويل المركبات العضوية إلى مركبات قابلة للتحطم البيولوجي الحيوي, حيث يتم التخلص منها باستخدام معالجة حيوية لاحقة.

• **طريقة الاكسدة الالكتروكيميائية**: وفيها يتم أكسدة المركبات العضوية بالكامل إلى CO_2 وشوارد لاعضوية .

يجب أن تستخدم خلال عملية المعالجة بالأكسدة الآنودية خلايا مناسبة بكلفة منخفضة. بالإضافة إلى اختيار مساري غير قابلة للتحلل الكهربائي ومقاومة للتآكل عند شروط المعالجة. يستخدم لهذا الغرض عادة آنود من التيتانيوم الملبس بالأكاسيد المعدنية (IrO_2, RuO_2, PbO_2, SnO_2) عالية التكلفة, إلا أن إمكانية استخدامها لفترات زمنية طويلة, وسعة استخدامها يساهمان في تخفيض التكلفة. أما الكاتود فغالباً ما يكون من التيتانيوم أو أكسيد التيتانيوم [64].

أشارت الأبحاث السابقة إلى أن استخدام كهرليت كلوريد الصوديوم في أثناء الأكسدة الآنودية، يزيد من فعالية الأكسدة, وذلك لتشكل الكلور الفعال وانطلاق الأكسجين في أثناء تحطيم المواد العضوية. حيث يحدث عند استخدام كلوريد الصوديوم مجموعة من التفاعلات المسروية [65] فمثلاً:

عند سطح الكاتود: يحدث تفاعل مهبطي يقود إلى تشكل الهيدروجين و شوارد الهيدروكسيل:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad \text{.........} \quad (1)$$

عند سطح الآنود: يتأكسد الماء حول المصعد مشكلاً جذور الهيدروكسيل الحرة التي تُدمص على سطح المصعد S وبالتالي تستطيع بدورها أكسدة المادة العضوية [55].

$$H_2O + S \rightarrow S[OH^\bullet] + H^+ + e^- \quad \text{.........} \quad (2)$$

$$R + S[OH^\bullet] \rightarrow S + RO + H^+ + e^- \quad \text{.........} \quad (3)$$

وبوجود كلوريد الصوديوم تتأكسد شاردة الكلوريد عند سطح المصعد S وينطلق غاز الكلور:

$$H_2O + S + Cl^- \rightarrow S[ClOH^\bullet] + H^+ + 2e^- \quad \text{.........} \quad (4)$$

$$R + S[ClOH^\bullet] \rightarrow S + RO + H^+ + Cl^- \quad \text{.........} \quad (5)$$

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \quad \text{.........} \quad (6)$$

كما ينتج عن التفاعلات الحاصلة بين جزيئات الماء والجذور الحرة المتشكلة بالقرب من سطح المصعد S كل من الأوكسجين, والكلور, والماء الأوكسجيني, والموضحة وفقاً للمعادلات التالية:

$$H_2O + S[OH^\bullet] \rightarrow S + O_2 + 3H^+ + 3e^- \quad \text{.........} \quad (7)$$

$$H_2O + S[ClOH^\bullet] + Cl^- \rightarrow S + O_2 + Cl_2 + 3H^+ + 4e^- \quad \text{.........} \quad (8)$$

$$H_2O + S[OH^\bullet] \rightarrow S + H_2O_2 + H^+ + e^- \quad \text{.........} \quad (9)$$

علاوة على ذلك يمكن أن يتشكل أثناء الأكسدة الكهربائية حمض هيبو كلوريت كما يلي:

$$H_2O + Cl^- \rightarrow HClO + H^+ + 2e^- \quad \text{.......} \quad (10)$$

في الوسط القلوي يُشكل الكلور شاردة الهيبوكلوريت كما يلي:

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow ClO^- + H_2O + Cl^- \quad \text{.......} \quad (11)$$

وفي الوسط الشديد القلوية تتشكل شاردة ClO^{3-}:

$$ClO^- + 2OH^- \rightarrow ClO_2^- + H_2O + 2e^- \quad \text{.......} \quad (12)$$

$$ClO_2^- + 2OH^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O + 2e^- \quad \text{.......} \quad (13)$$

إذاً تُعد الأكسدة الآنودية فعّالة في تخفيض نسبة COD المياه الملوثة بتشكيلها وفقاً للتفاعلات السابقة المؤكسدات الأولية, كالأوكسجين, والكلور, وحمض هيبو كلوري, والماء الأوكسجيني التي تساهم في تحطيم بنية المركب العضوي [55].

من محاسن هذه الطريقة أنها تعطي إزالة سريعة وتحطيم سريع للمركبات العضوية الموجودة. ولكن من أهم مساوئها هي, إمكانية تشكل مركبات عضوية مكلورة ذات سمية وخطورة أكبر على البيئة من المركبات التي تشكلت منها, وبالتالي تحتاج إلى عمليات معالجة لاحقة [64].

I .2.4.11. الأكسدة بكاشف فينتون: Fenton Reagent Oxidation

يعد كاشف فنتون من الكواشف الفعالة في إزالة العديد من الملوثات العضوية السامة من المياه، حيث استخدم عالمياً بشكل واسع في إزالة الألوان من مياه الصنـــاعة النسيجية [66].

تعتمد آلية الإزالة لهذه المعالجة على مشاركة الماء الأكسجيني كمادة مؤكسدة قوية بوجود شوارد الحديد الثنائي، حيث يحدث تفاعل الأكسدة والإرجاع كما يلي:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\cdot} \quad \text{(الأكسدة)}$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad \text{(الإرجاع)}$$

ويمكن توليد كاشف فنتون كيميائياً أو كهربائياً.

توليد كاشف فنتون كيميائياً: تتم إضافة كل من فوق أكسيد الهيدروجين وشوارد الحديد الثنائي (على شكل ملح كبريتات الحديدي) بشكل مباشر إلى المحلول.

توليد كاشف فنتون كهربائياً: تعد طريقة الأكسدة بكاشف فنتون إحدى طرائق الأكسدة الالكتروكيميائية غير المباشرة في تنقية المياه. وتعتمد على توليد جذور الهيدروكسيل الحرة الناتجة عن عمليات أكسدة وإرجاع بين فوق أكسيد الهيدروجين المتولد كهربائياً وشوارد الحديد الثنائي المضافة. يتم عادة استخدام تراكيز منخفضة من أملاح كلوريد أو كبريتات الحديد الثنائي في وسط حمضي، وتستخدم لذلك خلية كهربائية تتكون من آنود ذات مسام سطحية مناسبة قادرة على توليد الأوكسجين [66]:

$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_{2_{(g)}} + 2H^+ + 2e^-$$

أما عند الكاتود فيتشكل الماء الأوكسجيني نتيجة إرجاع الأوكسجين:

$$O_{2_{(g)}} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$$

إن القوة المؤكسدة للماء الأوكسجيني H_2O_2 يمكن أن تزداد بوجود وسيط من شوارد الحديد الثنائي Fe^{2+} بسبب تشكل جذور الهيدروكسيل الحرة $OH^\bullet$ الناتجة عن تفاعل فنتون:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + OH^\bullet + H_2O$$

يستمر التفاعل الوساطي نتيجة إعادة توليد شوارد الحديد الثنائي Fe^{2+} من خلال إرجاع شوارد الحديد Fe^{3+} بأحد التفاعلات التالية [67]:

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet + H^+$$

$$Fe^{3+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$$

$$Fe^{3+} + R^\bullet \rightarrow Fe^{2+} + R^+$$

يعد جذر البيروكسيل الحر $HO_2^\bullet$ المتولد كهربائياً عاملاً مؤكسداً آخر بالإضافة إلى جذر الهيدروكسيل $OH^\bullet$.

في كلتا الطريقتين الكيميائية و الالكتروكيميائية، تتوسط شوارد الحديد الثنائي عملية تفكك الماء الأوكسجيني، مؤديةً إلى توليد جذور الهيدروكسيل الحرة ذات الفعالية العالية والتي تهاجم الملوثات العضوية وتقوم بتحطيمها.

تجرى الأكسدة بكاشف فنتون بشكل عام عند قيم pH منخفضة (حمضية), أقل من 4, وذلك لمنع ترسب جزيئات هيدروكسيد الحديد الهلامية, التي تعيق عملية التحطيم وإزالة المواد العضوية.

من محاسن هذه الطريقة:

- تحطيم المكونات بشكل كامل, وتقود إلى تشكل مواد غير ضارة كغاز ثنائي أكسيد الكربون والماء وأملاح لاعضوية.
- انخفاض نسبة الهيدروجين المنطلق مقارنةً بطرائق الأكسدة الآنودية.

أما أهم مساوئ هذه الطريقة:

1- ضرورة ضبط قيمة الـــ pH بدقة عالية للمحاليل المختلفة للحصول على معالجة أفضل.

2- في الطريقة الكيميائية لكاشف فنتون: ضرورة الإضافة المستمرة للمركبات الكيميائية في عمليات الأكسدة مما يزيد من النواتج الثانوية لعملية التحطيم.

3- إمكانية تشكل راسب من هيدروكسيدات الحديد والذي يحتاج إلى معالجة لاحقة [67].

I .3.4.11. التخثير الالكتروكيميائي: Electrochemical Coagulation

يعد طريقة مطورة للتخثير الالكتروكيميائي، يتم فيها توليد المواد المخثرة كهربائياً عوضاً عن إضافتها إلى أحواض المعالجة, حيث يتم ذلك باستخدام خلية الكتروكيميائية يتكون آنودها من الحديد, أو الألمنيوم القابل للتحلل الكهربائي. إن شوارد الحديد المتولدة عند الآنود, تتفاعل مع جذور الهيدروكسيل الحرة الناتجة عن التحلل الكهربائي للماء عند الكاتود, ليتشكل راسب غروي من هيدروكسيد الحديد (في حال استخدام مساري من الألمنيوم يتشكل هيدروكسيد الألمنيوم) [33 ,68].

من محاسن هذه الطريقة:

- إزالتها للألوان سريعة.
- المياه الناتجة بعد ترشيح المحلول المعالج من المواد الصلبة ذات قيم COD منخفضة نسبياً.

ومن أهم مساوئ هذه الطريقة:

- احتواء الراسب المتخثر على مواد ملوثة تتطلب معالجة لاحقة.
- ضرورة ضبط قيم الـــ pH بدقة.
- تتطلب كلفة عالية نسبياً في عمليات التشغيل والمعالجة اللاحقة.

I .5.11. معالجات متفرقة: Miscellaneous Treatment

تنتج هذه المعالجات من الدمج بين تقنيات المعالجة السابقة وليس باستخدام طريقة معالجة مفردة. فمثلاً تُتبع دائماً المعالجة البيولوجية الهوائية بمعالجة فيزيائية كالترسيب لإزالة المزارع البكتيرية, ثم تتبع في بعض الأحيان بعملية فلترة لتأمين مياه أكثر نقاوة.

تستطيع بعض عمليات المعالجة, والتي نوهنا عنها سابقاً, أن تُزيل 80-90% من الملوثات فيما إذا استُخدمت بمفردها. لكن القوانين الحالية تتطلب نسب إزالة أكبر للملوثات في بعض الحالات. ولتأمين مثل هذه النسب العالية, لابد من دراسة استخدام العمليات المتبعة في معالجة المياه من الناحية الفنية والاقتصادية دراسة وافية, وإمكانية تطبيقها بالدمج فيما بينها على ضوء دراسة مواصفات المياه الملوثة.

كما أنه يوجد عمليات معالجة مدمجة أخرى تعتمد على استخدام الأغشية المسامية كالتبادل الشاردي, والتناضح العكسي, وغيرها ...

الفصل الثاني

CHAPTER TWO

II. أهمية البحث وأهدافه

The Importance and The Aim of The Research

يعد الماء الخامة الرئيسة المستخدمة في معظم خطوات التصنيع في الصناعات المختلفة، ويتم التخلص منها بعد أن تكون قد تلوثت بنسب متفاوتة وبأنواع مختلفة من الملوثات.

يهدف هذا البحث إلى إلقاء الضوء على مشكلة إحدى مخلفات الصناعة المحلية لنشاء الذرة, وهي مياه النقع الفائضة. من حيث مواصفات هذه المياه الكمية والنوعية, مع التطرق إلى آلية الإنتاج لأنها تؤثر على نوعية المياه، وأثرها البيئي، واستعراض موجز لأهم طرائق المعالجة المقترحة والشائعة عالمياً لهذه المياه. يهدف البحث أيضاً إلى إيجاد طريقة معالجة أو تدوير مناسبة لهذه المياه, كونها تتصف باحتوائها على نسب مرتفعة من الملوثات بالإضافة إلى استهلاكها للمياه العذبة. تم الاستفاضة في شرح طريقة المعالجة بالأكسدة الآنودية أوالالكتروكيميائية, كونها مرحلة أساسية من مراحل الطريقة المتبعة في المعالجة لهذه الدراسة. علماً بأن المعالجة المتبعة في الدراسة العملية للبحث هي المعالجة المدمجة. تم اقتراحها على ضوء النتائج التجريبية لبعض الطرائق الشائعة. تتضمن المعالجة المدمجة مرحلة أولية تحضيرية هي مرحلة الترسيب الكيميائي باستخدام أكسيد الكالسيوم لضبط قيمة pH المياه, والتي تعمل على تطويع المياه تمهيداً لمرحلتي الأكسدة الآنودية, والمعالجة الالكتروكيميائية بوجود الفحم الفعّال الحبيبي اللاحقتين، مع وجود فترة ترسيب بين المرحلتين الأولى والثانية.

وتجدر الإشارة إلى أن تركيزنا في الدراسة يتمحور حول المعالجة الالكتروكيميائية أكثر من سواها، لأنها تقنية حديثة الانتشار نسبياً، بالإضافة إلى دورها الملموس في إزالة الــ COD.

وبشكل عام تعد مياه النقع من أصعب أنواع المياه استجابة للمعالجة وخاصةً المعالجة المنفردة، وذلك بسبب حمولتها العضوية الكبيرة، حيث أن تخفيض COD إلى الحدود المسموحة يتطلب اللجوء إلى عدة مراحل من المعالجة, أو الإستعانة بالمعالجة المدمجة والتي تستلزم مراحل تمهيدية

pre-treatment, أو لاحقة post-treatment, مما يجعل وصولها إلى الحد المقبول أمراً مكلفاً وغير مجدٍ اقتصادياً في الكثير من الحالات.

الفصل الثالث

CHAPTER THREE

III. القسم العملي

Experimental Part

III. 1. الأجهزة المستخدمة: The Used Instrument

1- خلية كهربائية مؤلفة من:

- جهاز مغذي للتيار الكهربائي المستمر DC Power supply موديل PS-303D.
- بيكر زجاجي سـعة 500ml.
- آنود شبكي من التيتانيوم الملبس بأكسيد الايريديوم مساحة سطحه $0.05\ m^2$.
- كاتود شبكي من التيتانيوم مساحة سطحه $0.05\ m^2$ أو مهبط من فحم الغرافيت.

2- جهاز الامتصاص الضوئي المرئي وما فوق البنفسجي UV/VIS من شركة JASCO اليابانية موديل V-630.

3- جهاز لقياس الحموضة (pH) موديلWTW من شركة INOLAB.

4- جهاز لقياس الناقلية موديلWTW من شركة INOLAB.

5- جهاز لقياس كمية الأكسجين المنحل (DO) من شركة METROHM.

6- حاضنة لتحديد BOD_5 من شركة HACH بالإضافة إلى عدد من الزجاجات الخاصة المزودة برأس إلكتروني حساس لتغير الضغط.

7- أجهزة أخرى وهي ميزان إلكتروني درجة حساسيته 0.1 mg من شركة Sartorius موديل TE64, وسخانه كهربائية مزودة بخلاط مغناطيسي من شركة VELP SCIENTIFICA موديل AREC, حمام مائي من شركة LAB. EQUIPMENT موديل M.F.T, ومثقلة من شركة JANETZKI موديل T5.

III. 2. المواد المستخدمة: Materials

1- ثاني كرومات البوتاسيوم بنقاوة 99.5% من إنتاج شركة MERCK.

2- كبريتات الأمونيوم والحديدي (ملح مور) بنقاوة 99.5% من إنتاج شركة MERCK.

3- كبريتات الفضة بنقاوة 99.9% من إنتاج شركة FISHER SCIENTIFIC CO.

4- كبريتات الزئبق بنقاوة 98% من إنتاج شركة RIEDEL-DE HAËN.

5- كبريتات الألمنيوم RECTAPUR من إنتاج شركة PROLABO.

6- كبريتات النحاس بنقاوة 99.9% من إنتاج شركة PRS, سيلينيت النحاس $CuSeO_3.2H_2O$ بنقاوة 99% من إنتاج شركة MERCK.

7- كبريتات المنغنيز بنقاوة 99% من إنتاج شركة HIMEDIA.

8- كلوريد الحديد الثلاثي RECTAPUR من إنتاج شركة PRS.

9- فحم فعّال حبيبي من إنتاج شركة QFC-16 (Qualikems Fine Chemicals), حجم الحبيبات ضمن المجال (1- 3) مم, وبكثافة 1690 غ / ليتر.

10- أملاح البوتاسيوم اللاعضوية: برمنغنات البوتاسيوم, كبريتات البوتاسيوم بنقاوة 99.9% من إنتاج شركة MERCK, يوديد البوتاسيوم بنقاوة 99.9% من إنتاج شركة BDH.

11- أملاح الصوديوم اللاعضوية: كلوريد الصوديوم بنقاوة 99% من إنتاج شركة PROLABO, كربونات الصوديوم, بيكربونات الصوديوم, ثيوسلفات الصوديوم بنقاوة 99% من إنتاج شركة QUALIKEMS, هيدروكسيد الصوديوم بنقاوة 97% من شركة SD Fine–CHEMLIMITED, كبريتات الصوديوم بنقاوة 99.5% من إنتاج شركة PRS, كبريتيت الصوديوم بنقاوة 95% من إنتاج شركة LOBA CHEMIE.

12- أملاح الكالسيوم اللاعضوية: كربونات الكالسيوم بنقاوة 99% من إنتاج شركة MERCK, كلوريد الكالسيوم بنقاوة 96% من إنتاج شركة LOBA CHEMIE, أكسيد الكالسيوم بنقاوة 97% من إنتاج شركة HIMEDIA.

13- توتياء (حبيبات) بنقاوة 99.5% من إنتاج شركة MERCK.

14- يود بنقاوة 99.8% من إنتاج شركة MEDEX.

15- نشاء بنقاوة 99% من إنتاج شركة HIMEDIA RM089.

16- طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم بنقاوة 99.9% من إنتاج شركة PRS.

17- المشعرات: 10,1ـ فينانترولين مونوهيدرات, أخضر برومو كريزول, أحمر المتيل, بنقاوة 99.5% من إنتاج شركة MERCK.

18- كحول اتيلي من إنتاج شركة SCP.

19- ماء ثنائي التقطير بناقلية أقل من $4\ \mu s.cm^{-1}$.

20- الحموض: حمض كلور الماء بتركيز 35-38% من إنتاج شركة SCP, حمض الفوسفور بتركيز 85-88% من إنتاج شركة MERCK, حمض الكبريت المركز بتركيز 98%,

حمض السلفاميك بنقاوة 99% من إنتاج شركة BDH. حمض فوسفو تنغستين $H_3[P(W_3O_{10})_4].xH_2O$ بنقاوة 99.5% من إنتاج شركة MERCK.

III. 3. مصدر عينات مياه النقع الفائضة ومواصفاتها:

تم أخذ عينات مختلفة من معمل دارة لإنتاج نشاء الذرة الواقع في حلب (سورية), وذلك من مياه النقع الفائضة المراد مُعالجتها عند أوقات مختلفة, ثم تم نقلها في عبوات عاتمة ومعقمة من البلاستيك سعتها 20 ليتر, وذلك قبل معالجتها في المعمل أو طرحها في مجرى الصرف الصحي.

تم حفظ العينات المأخوذة لحين استخدامها للمعالجة داخل ثلاجة بدرجة حرارة 4°م, بعد إضافة عدة قطرات من حمض الكبريت الكثيف (5 مل لكل 20 ليتر) كمادة حافظة لضمان عدم تخمر هذه العينات. تم تحليل العينات مباشرةً قبل عملية حفظها, وتحديد كل من درجة الحرارة, والناقلية, والرقم الهيدروجيني pH، والأكسجين المنحل DO, ومتطلب الأكسجين الكيميائي COD, ومتطلب الأكسجين الحيوي BOD_5, ونسبة المواد الذائبة, وثنائي أكسيد الكبريت SO_2, والسكاكر المختزلة, وحمض اللبن, والبروتين, وذلك وفقاً للطرائق المرجعية [69]. وجد أن هذه العينات تبقى عند شروط الحفظ السابقة ثابتة بخواصها الكيميائية والفيزيائية لمدة 20 يوم.

III. 4. تعيين الامتصاصية ضمن مجال الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية UV/VIS:

تم تحديد طيف الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية UV/VIS للعينة المراد معالجتها ضمن المجال nm (200-800). حيث تم سحب الطيف لها بدون إجراء عملية تمديد أو بعد تمديدها بالماء المقطر لحجوم مناسبة يشار لها فيما بعد.

III. 5. طريقة العمل: Experimental Method

من أجل الحصول على أفضل طريقة لمعالجة مياه المخلفات الصناعية هذه, تم دراسة إمكانية تطبيق بعض الطرائق الاعتيادية والمُستخدمة في محطات معالجة المياه كالترسيب, والتخثير, والامتزاز على سطوح الفحم الفعّال, ومن ثم تحديد مدى نجاحها عند تطبيقها كطريقة معالجة مستقلة.

III. 1.5. دراسة تأثير طرائق الترسيب:

لدراسة تأثير طرائق الترسيب في معالجة هذه المياه, ومن أجل الحصول على أفضل النتائج من حيث أكبر نسبة انخفاض في قيمة متطلب الأكسجين الكيميائي COD, والأوفر اقتصادياً, تم دراسة تأثير كل من طبيعة المادة المرسبة, وتغيير pH الوسط, ودرجة الحرارة, على عملية المعالجة بالترسيب الكيميائي.

III.1.1.5. دراسة تأثير طبيعة المادة المرسبة:

لدراسة تأثير طبيعة المادة المرسبة على هذه المياه, تم إجراء ثلاث تجارب منفصلة, وذلك بأخذ ثلاث عينات من مخلفات مياه النقع حجم كلٍ منها 500 مل, وتم إضافة كلٍ من الكلس الحي CaO, أوكربونات الكالسيوم $CaCO_3$, أوهيدروكسيد الصوديوم NaOH, إلى كل عينة من العينات السابقة بانفراد, وذلك عند نفس الشروط من حيث تركيز وكمية المادة المرسبة, ودرجة الحرارة, وسرعة المزج, والزمن. تم إضافة المادة المرسبة بشكلها الصلب بوزن يكافئ 0.1 مول, وعند درجة حرارة الغرفة, وبالتحريك لمُدة نصف ساعة بواسطة خلاط مغناطيسي بسرعة 400 دورة / دقيقة. بعد ذلك تم ترك العينات من غير تحريك لمدة 24 ساعة بغية فصل الراسب عن الرشاحة, ومن ثم ترشيحها باستخدام قمع بوخنر وتحديد القياسات المناسبة على الرشاحة.

III. 2.1.5. دراسة تأثير pH الوسط على عملية الترسيب:

بغية دراسة تأثير pH الوسط على عملية المعُالجة بالترسيب, تم إجراء خمس تجارب منفصلة وذلك بأخذ خمس عينات من مخلفات مياه النقع حجم كلٍ منها 500 مل, لإجراء عملية الترسيب عند قيم pH مختلفة. تم ضبط قيم pH العينات السابقة بإضافة كميات مناسبة من الكلس الحي (CaO), للحصول على قيم pH التالية 5.1, 6.0, 7.0, 8.0, 10.0, 12.0 وذلك باستمرار عملية المزج الجيد بواسطة الخلاط المغناطيسي لمدة نصف ساعة. تم بعد ذلك ترشيح العينات الخمسة السابقة باستخدام قمع بوخنر, وتحديد كلٍ من pH, وقيم متطلب الأكسجين الكيميائي COD, ودرجة الحرارة للرشاحة.

III.3.1.5. دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية المعالجة بالترسيب:

لدراسة تأثير درجة الحرارة على عملية المعُالجة بالترسيب, تم إجراء ست تجارب وذلك بأخذ ست عينات من مخلفات مياه النقع حجم كلٍ منها 500 مل, تم ضبط درجة حرارة كلٍ من العينات السابقة باستخدام حمام مائي, للحصول على عينات بدرجات حرارة مختلفة عند القيم

15°, 25°, 35°, 45°, 55°, 65° م. ثم تم الترسيب بإضافة الكلس الحي بكمية مناسبة للحصول على pH=12 لكل العينات السابقة مع استمرار عملية المزج الجيد بواسطة الخلاط المغناطيسي لمدة نصف ساعة. تم ترشيح العينات باستخدام قمع بوخنر, وتحديد متطلب الأكسجين الكيميائي COD للرشاحات الستة السابقة.

III .2.5. دراسة تأثير طرائق التخثير:

تم دراسة تأثير طرائق التخثير بنوعيه الكيميائي والالكتروكيميائي. حيث تم دراسة كل منهما على حده لمعرفة مدى إمكانية تطبيقها كطرائق معالجة مناسبة لمثل هذه المخلفات الصناعية.

III .1.2.5. دراسة تأثير التخثير الكيميائي:

لدراسة تأثير التخثير الكيميائي في معالجة هذه المياه, تم إجراء ثلاث تجارب وذلك بأخذ ثلاث عينات من مخلفات مياه النقع حجم كلٍ منها 500 مل. تم إضافة كلٍ من كلوريد الحديد الثلاثي $FeCl_3$, أوكبريتات الألمنيوم $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$, أوكبريتات الحديد الثنائي المائية $FeSO_4.7H_2O$, إلى العينات على الترتيب. وذلك عند نفس الشروط من حيث درجة الحرارة, وسرعة المزج, والزمن. كانت الكمية المضافة للعينة الأولى من كلوريد الحديد الثلاثي 12.5 ملغ لكل 500 مل أي ما يكافئ (0.15×10^{-3} mol/l) وذلك بعد ضبط pH العينة عند القيمة 9 باستخدام الكلس الحي. أما العينة الثانية, فتم إضافة وزن 17.5 ملغ إلى الحجم 500 مل أي ما يكافئ (0.05×10^{-3} mol/l) من كبريتات الألمنيوم مع كمية كافية من الكلس الحي بحيث تصبح قيمة pH العينة بعد الإضافة ضمن المجال (6.8-7). من جهة أخرى, تم إضافة وزن 25 ملغ إلى الحجم 500 مل أي ما يكافئ (0.18×10^{-3} mol/l) من كبريتات الحديدي إلى العينة الثالثة, وذلك بعد ضبط pH العينة عند القيمة 9 باستخدام الكلس الحي. تم إجراء الإضافات السابقة عند درجة حرارة الغرفة, وبوجود تحريك مستمر بواسطة خلاط مغناطيسي بسرعة 400 دورة / الدقيقة, ولمُدة نصف ساعة. بعد ذلك, تم ترك العينات السابقة لمدة 24 ساعة, وفصل الرشاحة بالتثفيل عند سرعة 800 دورة / الدقيقة وتحديد كلٍ من pH, وقيم متطلب الأكسجين الكيميائي COD للرشاحة.

III .2.2.5. دراسة تأثير التخثير الالكتروكيميائي:

لدراسة تأثير التخثير الالكتروكيميائي في معُالجة هذه المياه, تم إجراء تجربتين, وذلك بأخذ عينتين من مياه النقع حجم كلٍ منها 500 مل. تم تشكيل خلية المعالجة الالكتروكيميائية بوضع

الالكترودات على بعد ثابت 2 سم طيلة مراحل التجربة, وذلك في بيكر سعة 1000 مل. الالكترودات الآنودية المستخدمة للتخثير هي صفيحة (6 × 2) سم من الحديد المشحوذ والمصقول في التجربة الأولى, و صفيحة (12 × 6) سم من الألمنيوم المشحوذ والمصقول في التجربة الثانية. توصل الالكترودات في كلا الحالتين إلى مغذي للتيار الكهربائي المستمر, ومع كاتود من التيتانيوم الشبكي بالأبعاد (12 × 6) سم. في العينة الثانية, وفي حال استخدام الكترود من الألمنيوم, تم إضافة 10 مل من الماء الأوكسجيني ذو التركيز 30% وزناً, ثم تم ضبط pH العينة عند القيمة 4 بواسطة حمض الكبريت H_2SO_4 [1M] [70]. بعد ذلك, تم إمرار تيار كهربائي بشدة ثابتة A 1.5 ولمدة 4 ساعات لكل من العينتين. في نهاية التجربة تم فصل التيار, والترشيح باستخدام قمع بوخنر, وتحديد متطلب الأكسجين الكيميائي COD للرشاحة.

III. 3.5. دراسة تأثير طرائق الامتزاز:

لدراسة تأثير طرائق الامتزاز في معُالجة هذه المياه, تم إجراء خمس تجارب, وذلك بأخذ خمس عينات من مياه النقع حجم كلٍ منها 500 مل, تم إمرار العينة الأولى على عمود مملوء بحوالي 500 غ من الفحم الفعال الحبيبي بسرعة تدفق 4 مل / دقيقة، أما العينة الثانية فتم ترسيبها باستخدام الكلس الحي عند قيمة pH=6.2، وكذلك الأمر بالنسبة للعينات الأخرى ولكن تم ترسيبها عند قيم pH مختلفة وهي 8.2, 10.2, و12.2, ومن ثم إمرارها على عمود مملوء بالفحم الفعال الحبيبي وعند الشروط نفسها من حيث كمية الفحم, وسرعة التدفق.

تم مقارنة قيم متطلب الأكسجين الكيميائي COD للسائل الناتج بعد الامتزاز.

III. 4.5. دراسة تأثير الطرائق الالكتروكيميائية:

تم دراسة تأثير الطرائق الالكتروكيميائية وذلك بتشكيل خلية المعالجة الالكتروكيميائية التي تتألف من بيكر سعة 500 مل, ومن الكترودات شبكية مناسبة من التيتانيوم الملبّس بأكسيد الإيريديوم كآنود غير منحل, أما الكاتود فتم استخدام نوعين كل على حدى, الأول من أكسيد التيتانيوم, والثاني من الفحم الملبس بقماش الكربون المنشط. تم في جميع التجارب تثبيت الالكترودات على بعد ثابت 2 سم طيلة مراحل التجربة. كما تم وصل الالكترودات إلى مغذي للتيار الكهربائي المستمر, وبوجود خلاط مغناطيسي, الشكل (1, a). حيث تم دراسة تأثير طريقتين إلكتروكيميائيتين: الأكسدة الالكتروكيميائية بطريقة فنتون, والمعالجة الالكتروكيميائية بالأكسدة الآنودية.

III. 1.4.5. دراسة تأثير الأكسدة الالكتروكيميائية بطريقة فنتون:

لدراسة إمكانية تطبيق طريقة الأكسدة الالكتروكيميائية باستخدام كاشف فينتون في معالجة هذه المياه الصناعية ومدى تأثيرها في عملية المعالجة, تم إجراء تجربة بأخذ عينة من مياه النقع حجمها 450 مل, تمت معالجتها عند شروط تجريبية مثلى [67] وذلك بإضافة كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 ليصبح التركيز 0.05 mol/l, أي تم وزن 3.55 غ من الكهرليت ثم إضافته إلى العينة مع استمرار المزج حتى تمام الانحلال, بعد ذلك تم إضافة 2.78 مل من محلول كبريتات الحديد الثنائي $FeSO_4.7H_2O$ المحضر مسبقاً بتركيز 0.18 mol/l (تم تحضيره بحل 2.5 غ من كبريتات الحديد الثنائي في 50 مل من الماء المقطر), ثم تم ضبط pH المحلول بواسطة حمض الكبريت المركز عند قيمة pH=3, ثم يتمم الحجم حتى 500 مل بالمياه الملوثة. تم تشكيل خلية المعالجة الالكتروكيميائية, الشكل(1, a), باستخدام آنود من أكسيد التيتانيوم الملبس بأكسيد الايريديوم غير المنحل, وكاتود من الفحم الملبس بقماش الكربون المنشط, وتمت عملية الأكسدة الكهربائية بتطبيق تيار بشدة ثابتة 1.5A عند فرق الجهد 4.5V ولمدة 24 ساعة مع التحريك المستمر بواسطة الخلاط المغناطيسي طيلة فترة التجربة. أخذت عينات عند أزمنة مختلفة في أثناء عملية المعالجة وتم تحديد متطلب الأكسجين الكيميائي COD لها.

IV.2.4.5. دراسة تأثير المعالجة الالكتروكيميائية بالأكسدة الآنودية:

لدراسة تأثير المعالجة الالكتروكيميائية بالأكسدة الآنودية في معالجة هذه المياه عند أفضل الشروط, ومن أجل الحصول على النتائج الأفضل من حيث أكبر نسبة إزالة في قيمة متطلب الأكسجين الكيميائي COD, تم دراسة تأثير بعض العوامل على عملية المعالجة الالكتروكيميائية كتأثير وجود الكهرليت, أو تعديل قيمة pH الوسط, تأثير نوع الكهرليت, تغيير تركيز الكهرليت وتغير شدة التيار.

V. 1.2.4.5. دراسة تأثير وجود الكهرليت على عملية المعالجة ***بالأكسدة الآنودية***:

تم دراسة تأثير وجود الكهرليت NaCl على عملية المعالجة بالأكسدة الآنودية, وذلك بأخذ عينتين من مياه النقع حجم كل منها 400 مل, وذلك لإجراء تجربتين: الأولى إجراء المعالجة الالكتروكيميائية بعدم وجود كهرليت, والثانية بوجود NaCl عند التركيز 0.5 mol/l, وذلك لمدة 16 ساعة. كما تم إجراء تجربة ثالثة بوجود NaCl عند التركيز 0.5 mol/l, وذلك لمدة 16 ساعة ولكن لعينة رشاحة ناتجة عن ترسيب عينة نقع بأكسيد الكالسيوم عند pH=12. حيث توبعت عملية المعالجة بتحديد متطلب الأكسجين الكيميائي COD للعينات المأخوذة كل ساعة.

2.2.4.5. دراسة تأثير pH الوسط على عملية المعالجة *بالأكسدة الآنودية*:

بغية دراسة تأثير pH الوسط على عملية المعالجة بالأكسدة الآنودية, تم إجراء ست تجارب بأخذ ست عينات مختلفة من مياه النقع حجم كلٍ منها 500 مل, تم معالجة كلٍ منها بشكل منفصل وذلك بالترسيب بواسطة الكلس عند قيم pH مختلفة وهي 5.1, 6.0, 7.0, 8.0, 10.0, 12.0 مع توفير المزج الجيد بواسطة الخلاط المغناطيسي لمدة نصف ساعة. تم بعد ذلك المعالجة بالأكسدة الآنودية لكل منها بتطبيق تيار بكثافة ثابتة $30\ A.m^{-2}$ بعد إضافة وزن 11.7 غ من كلوريد الصوديوم إلى 400 مل أي ما يكافئ 0.5 مول/ ليتر لمدة 4 ساعات, عند درجة الحرارة 25ºC, وبالتحريك المستمر بسرعة 400 دورة / دقيقة. وحدد عند انتهاء التجربة قيم متطلب الأكسجين الكيميائي COD للعينات المعالجة.

3.2.4.5. دراسة تأثير نوع الكهرليت على عملية المعالجة *بالأكسدة الآنودية*:

لدراسة تأثير نوع الكهرليت على عملية المعالجة بالأكسدة الآنودية, تم إجراء ثلاث تجارب وذلك بأخذ ثلاث عينات من مياه النقع حجم كلٍ منها 500 مل, تم ضبط pH الوسط للعينات عند القيمة 12 باستخدام الكلس الحي. تم بعد ذلك إضافة كلوريد الصوديوم إلى العينة الأولى, وكلوريد الكالسيوم إلى العينة الثانية, وكبريتات الصوديوم إلى العينة الثالثة, وذلك بإضافة كميات مناسبة ليصبح التركيز 0.5 مول / ليتر لكل ملح. تمت المعالجة الالكتروكيميائية لكل منها لمدة 4 ساعات, بتطبيق تيار بكثافة ثابتة $30\ A.m^{-2}$, وبوجود تحريك مستمر عند 400 دورة/ دقيقة بواسطة خلاط مغناطيسي. وتحديد قيم متطلب الأكسجين الكيميائي COD للعينات الثلاثة السابقة بعد انتهاء المعالجة.

4.2.4.5. دراسة تأثير تركيز الكهرليت على عملية المعالجة *بالأكسدة الآنودية*:

بغية دراسة تأثير تركيز الكهرليت على عملية المعالجة بالأكسدة الآنودية, تم إجراء خمس تجارب بأخذ خمس عينات حجم كلٍ منها 500 مل, تم معالجة كلٍ منها بشكل منفصل, وذلك بضبط كل من pH الوسط عند القيمة 12 باستخدام الكلس, ودرجة الحرارة عند القيمة 25 ºم.

تم إضافة أوزان مختلفة من NaCl ما يكافئ التراكيز التالية 0.03, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00 مول / ليتر. تمت المعالجة بالأكسدة الآنودية بتطبيق تيار بكثافة ثابتة $30\ A.m^{-2}$, ولمدة 4 ساعات, وبوجود التحريك المستمر عند 400 دورة / دقيقة. وتحديد قيم متطلب الأكسجين الكيميائي COD للعينات الخمسة السابقة عند نهاية المعالجة.

5.2.4.5. دراسة تأثير تغيير كثافة التيارعلى عملية المعالجة *بالأكسدة الآنودية*:

لدراسة تأثير تغيير شدة التيار المطبق خلال عملية المعالجة بالأكسدة الآنودية, تم إمرار تيار كهربائي بكثافات متغايرة عند القيم $A.m^{-2}$ (15, 20, 30, 40) على العينات المدروسة. تم ذلك بإجراء أربع تجارب بأخذ أربع عينات من مياه النقع حجم كلٍ منها 500 مل, تم معالجة كلٍ منها بالترسيب أولاً بواسطة الكلس عند pH=12, وعند درجة حرارة الغرفة, بعدها تم إضافة وزن ما يكافئ 0.5 مول / ليتر من كلوريد الصوديوم, وتعريض المحلول الناتج للمعالجة بالأكسدة الآنودية لمدة 4 ساعات مع التحريك المستمر عند 400 دورة / دقيقة, وتحديد قيم متطلب الأكسجين الكيميائي COD للعينات السابقة في جميع مراحل المعالجة.

III .5.5. الطريقة المدمجة: The Combined Method

تتضمن هذه الطريقة دمج طرائق الترسيب مع الطرائق الالكتروكيميائية والادمصاص, وذلك وفق ثلاث مراحل متسلسلة وهي على الترتيب:

المرحلة الأولى: مرحلة المعالجة الكيميائية بالترسيب بواسطة الكلس الحي (أكسيد الكالسيوم):

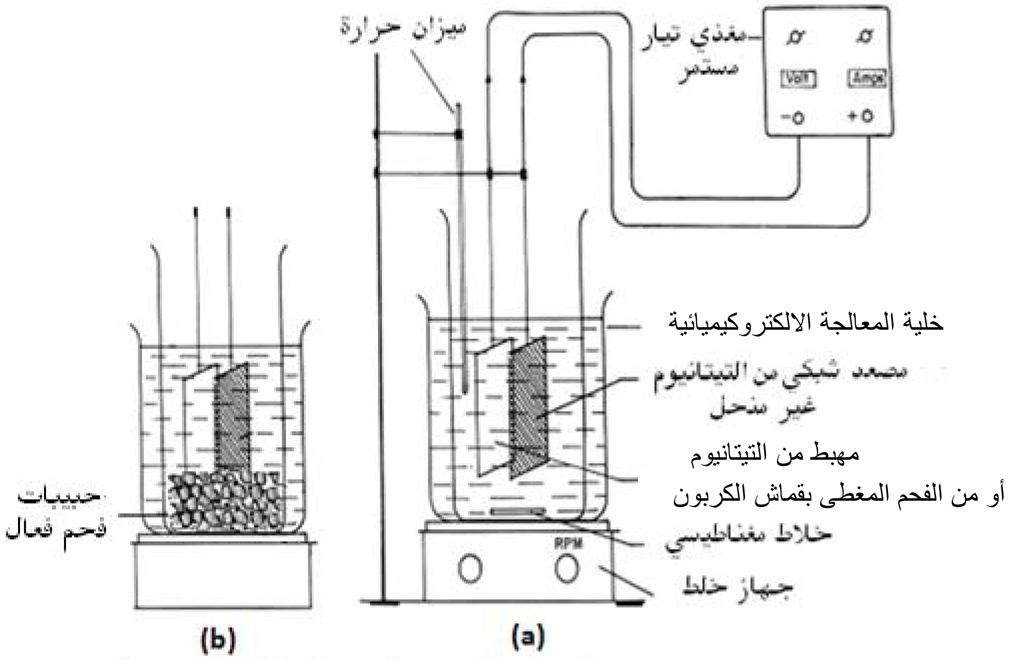
أجريت هذه المعالجة كمرحلة أولية بإضافة الكلس الحي CaO إلى العينة المراد معالجتها بكميات مختلفة عند قيم pH مختلفة تم دراسة تأثيرها على عملية المعالجة المدمجة, حيث أضيف الكلس بشكل مباشر مع استمرار المزج الجيد بسرعة 400 دورة / دقيقة بواسطة الخلاط المغناطيسي, ولمدة نصف ساعة في جميع التجارب. بعد ذلك تم فصل الراسب بالترشيح باستخدام قمع بوخنر, وتحضير الرشاحة للإنتقال إلى المرحلة الثانية من هذه الطريقة المدمجة.

المرحلة الثانية: مرحلة المعالجة بالأكسدة الآنودية بوجود كلوريد الصوديوم:

أجريت المعالجة الالكتروكيميائية بالأكسدة الآنودية كمرحلة لاحقة بعد عملية المعالجة الكيميائية بالترسيب بالكلس الحي, وذلك باستخدام خلية المعالجة الالكتروكيميائية الشكل(1, a), حيث تم تشكيلها باستخدام آنود شبكي من التيتانيوم الملبّس بأكسيد الإيريديوم كآنود غير منحل, وكاتود من التيتانيوم تم وضعهما على بعد ثابت 2cm, وذلك في بيكر سعة 500 مل الشكل(1, a). بعد ذلك وضع 400 مل من محلول الرشاحة الناتج من المرحلة الأولى في خلية المعالجة, وتم إضافة كلوريد الصوديوم NaCl (كهرليت) بتراكيز مختلفة وبوجود تحريك مستمر بواسطة خلاط مغناطيسي, ثم أجرينا عملية المعالجة الالكتروكيميائية لمدة أربع ساعات. تم دراسة تأثير كل من pH المحلول, درجة الحرارة, نوع الكهرليت المضاف وتركيزه, كثافة التيار, وسرعة التحريك.

المرحلة الثالثة: مرحلة المعالجة بدمج الطرائق الالكتروكيميائية مع الادمصاص:

أجريت هذه المعالجة كمرحلة لاحقة بعد عمليتي المعالجة بالترسيب وبالأكسدة الآنودية وذلك بإضافة كمية مناسبة من الفحم الفعّال كمادة دامصة ضمن الخلية الالكتروكيميائية المستخدمة سابقاً الشكل (1, b), وعند الشروط نفسها. حيث تم في هذه المرحلة دراسة تأثير كل من pH المحلول, ودرجة الحرارة, وكثافة التيار, ونوع الكهرليت المضاف وتركيزه, وذلك بوجود المادة الدامصة من غير تحريك, ولمدة ستة عشر ساعة. كما تم دراسة تأثير تغير كمية المادة الدامصة من الفحم الفعّال. وقد أخذت في جميع التجارب عينات كل 0.5, 1, 2, 3, 4, 8, 16 ساعة ومتابعة تغير قيمة COD.



الشكل (1) (a) رسم توضيحي لخلية المعالجة الكهربائية بطريقة الأكسدة المصعدية
(b) لخلية المعالجة بدمج طرائق الإدمصاص مع الطرائق الكهربائية

III.5.5.1. تحديد كمية الطاقة المستهلكة وفعالية التيار:

تم حساب كمية الطاقة المستهلكة لإزالة 1 كيلوغرام من COD المياه المعالجة بالطريقة المدمجة المقترحة عند أفضل الشروط باستخدام العلاقة التالية [71]:

الطاقة المستهلكة (Kwh/Kg) = (فرق الكمون المطبق X شدة التيار X زمن المعالجة) / (كمية COD المزالة)

أما فعالية التيار Current Efficiency فتحسب من العلاقة التالية:

$$CE\,(\%) = \frac{(COD_t - COD_{t+\Delta t}) \times F \times V}{8\,I\,\Delta t} \times 100$$

حيث:

CE (%) : النسبة المئوية لفعالية التيار المطبق خلال عملية المعالجة.

F: ثابت فاراداي ويساوي 26.8 أمبير ساعي, أو 96500 كولون, أو 3600 أمبير / ثانية.

V: حجم السائل المستخدم ويقاس باللتر.

I : شدة التيار المطبق ويقدر بأمبير.

COD_t, $COD_{t+\Delta t}$: متطلب الأكسجين الكيميائي مقدراً بالغرام / ليتر عند اللحظة t, $t + \Delta t$.

III.6.5. دراسة تأثير تغير الشروط التجريبية على عملية المعالجة المدمجة وفق مراحلها الثلاث:

من أجل الحصول على أفضل النتائج من حيث أكبر نسبة انخفاض في قيمة متطلب الأكسجين الكيميائي COD, تم في مرحلة الترسيب الأولى دراسة تأثير تغير pH الوسط, ودرجة الحرارة, على عملية المعالجة المدمجة, وفي المرحلة الثانية مرحلة المعالجة بالأكسدة الآنودية تم دراسة تأثير تغير كل من تركيز الكهرليت, نوع الكهرليت, كثافة التيار, سرعة التحريك, على عملية المعالجة المدمجة. أما في المرحلة النهائية فتم دراسة تأثير تغير كمية المادة الدامصة على عملية المعالجة المدمجة مع زمن المعالجة.

5.6.1. دراسة تأثير pH الوسط على عملية المعالجة المدمجة:

بغية دراسة تأثير pH الوسط على عملية المعُالجة المدمجة, تم إجراء ست تجارب بأخذ ست عينات مختلفة من مياه النقع حجم كلٍ منها 500 مل, تم معالجة كلٍ منها بشكل منفصل وذلك بالترسيب أولاً بالكلس عند قيمة pH مختلفة وهي 5.1, 6.0, 7.0, 8.0, 10.0, 12.0. تم بعد ذلك إضافة كلوريد الصوديوم بكمية مناسبة ليصبح التركيز 0.5 مول / ليتر, والمعالجة بالأكسدة الآنودية لكل منها بتطبيق تيار بكثافة ثابتة $30\ A.m^{-2}$, ولمدة 4 ساعات, عند درجة حرارة الغرفة, مع التحريك المستمر. ثم توبعت بالمعالجة الالكتروكيميائية بوجود الفحم الفعال لكل منها بعد إضافة 50 g من حبيبات الفحم الفعّال لمدة ستة عشر ساعة دون تحريك. وتحديد متطلب الأكسجين الكيميائي COD للمياه الناتجة عن المعالجة في جميع المراحل.

5.6.2. دراسة تأثير درجة حرارة العينة على عملية المعالجة المدمجة:

لدراسة تأثير درجة الحرارة على عملية المعُالجة المدمجة, تم إجراء ست تجارب وذلك بأخذ ست عينات من مخلفات مياه النقع حجم كلٍ منها 500 مل, تم ضبط درجة حرارة كلٍ من العينات السابقة باستخدام حمام مائي, للحصول على عينات بدرجات حرارة مختلفة عند القيم

15°, 25°, 35°, 45°, 55°, 65° م. وتم معالجة كلٍ منها بشكل منفصل بإجراء عملية الترسيب أولاً بواسطة الكلس عند pH=12, والمعالجة الالكتروكيميائية لكل منها بعد إضافة كلوريد الصوديوم بكمية مناسبة ليصبح التركيز 0.5 مول/ ليتر, لمدة 4 ساعات, بتطبيق تيار بكثافة ثابتة $30\ A.m^{-2}$. ومن ثم توبعت بمعالجة الكتروكيميائية بوجود 50g من حبيبات الفحم الفعّال لمدة ستة عشر ساعة من غير تحريك. تم تحديد متطلب الأكسجين الكيميائي COD للمياه الناتجة عن كافة العينات.

3.6.5. دراسة تأثير تركيز الكهرليت على عملية المعالجة المدمجة:

بغية دراسة تأثير تركيز الكهرليت المستخدم في مرحلة المعالجة بالأكسدة الآنودية على عملية المعُالجة المدمجة, تم إجراء خمس تجارب وذلك بأخذ خمس عينات من مياه النقع حجم كلٍ منها 500 مل, تم معالجة كلٍ منها بشكل منفصل, بنفس خطوات العمل السابقة, ولكن بإضافة أوزان مختلفة من كلوريد الصوديوم تكافئ التراكيز 0.03, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00 مول / ليتر. ومتابعة عملية المعالجة بقياس متطلب الأكسجين الكيميائي COD للمياه الناتجة عن جميع العينات.

4.6.5. دراسة تأثير نوع الكهرليت على عملية المعالجة المدمجة:

لدراسة تأثير نوع الكهرليت المستخدم في مرحلة المعالجة بالأكسدة الآنودية على عملية المعُالجة المدمجة, تم إجراء ثلاث تجارب وذلك بأخذ ثلاث عينات من مياه النقع حجم كلٍ منها 500 مل, تم معالجة كلٍ منها بشكل منفصل بنفس الخطوات, لكن بإضافة ما يكافئ 0.5 مول/ ليتر من كلٍ من كلوريد الصوديوم, أو كلوريد الكالسيوم, أو كبريتات الصوديوم. ومتابعة تغير قيم متطلب الأكسجين الكيميائي COD لجميع العينات.

5.6.5. دراسة تأثير كثافة التيار على عملية المعالجة المدمجة:

لدراسة تأثير كثافة التيار المطبق خلال عملية المعالجة، تم إمرار تيار كهربائي بكثافات مختلفة عند القيم $15, 20, 30, 40\ A.m^{-2}$ على أربع عينات من مياه النقع حجم كلٍ منها 500 مل, تمت معالجة كل عينة وفقاً للطريقة المدمجة بمراحلها الثلاث. ومتابعة فعالية طريقة المعالجة بمتابعة قيم متطلب الأكسجين الكيميائي COD للمياه الناتجة عن معالجة العينات المأخوذة.

6.6.5. دراسة تأثير كمية الفحم الفعّال على عملية المعالجة المدمجة:

لدراسة تأثير كمية الفحم الفعال على عملية المعالجة المدمجة، تم إجراء أربع تجارب على أربع عينات من مياه النقع حجم كلٍ منها 500 مل. أجريت المعالجة بالأكسدة الآنودية لها باستخدام تيار بكثافة ثابتة $30\ A.m^{-2}$ لمدة 4 ساعات, وبوجود NaCl ككهرليت بتركيز 0.5 مول/ ليتر بعد معالجتها بالترسيب بواسطة الكلس عند pH=12. ثم تم في المرحلة الثالثة من المعالجة المدمجة إضافة كميات مختلفة من الفحم الفعّال 25, 50, 75, 100 غ, إلى الخلية الالكتروكيميائية. وتم بعد ستة عشر ساعة من المعالجة الالكتروكيميائية بوجود الفحم تحديد متطلب الأكسجين الكيميائي COD لجميع عينات المياه الناتجة عن المعالجة.

7.6.5. دراسة تأثير زمن المعالجة بالأكسدة الآنودية على عملية المعالجة المدمجة:

لدراسة تأثير إطالة زمن المعالجة بالأكسدة الآنودية على عملية المعالجة المدمجة، تم إجراء تجربة بأخذ عينة من مياه النقع حجمها 3.5 ليتر, تمت معالجتها بإجراء عملية الترسيب أولاً بواسطة الكلس عند pH=12, ودرجة حرارة الغرفة, وبإضافة كلوريد الصوديوم ليصبح التركيز 0.5 مول / ليتر. تم دراسة المعالجة بالأكسدة الآنودية بتطبيق تيار بكثافة ثابتة $30\ A.m^{-2}$ مع التحريك, ولفترات زمنية مختلفة وهي 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 8.0, 16.0 ساعة. بعد الإنتهاء من عملية المعالجة بالأكسدة الآنودية تم أخذ العينات المعالجة عند أزمنة مختلفة, حجم كل منها 400 مل وإجراء المعالجة الالكتروكيميائية بوجود 50 غ من الفحم الفعّال الحبيبي لمدة 16 ساعة من غير تحريك. تم بعد الانتهاء من كل من المعالجة بالأكسدة الآنودية, والمعالجة الالكتروكيميائية بوجود الفحم الفعال تحديد متطلب الأكسجين الكيميائي COD للمياه الناتجة.

8.6.5. دراسة تأثير زمن المعالجة الالكتروكيميائية بوجود الفحم على عملية المعالجة المدمجة:

لدراسة تأثير إطالة زمن المعالجة الالكتروكيميائية بوجود الفحم على عملية المعالجة المدمجة, تم إجراء تجربة واحدة بأخذ عينة من مياه النقع حجمها 500 مل, تمت معالجتها بالترسيب بواسطة الكلس عند pH=12, ودرجة حرارة الغرفة 25ºC, ومن ثم إضافة كلوريد الصوديوم ليصبح التركيز 0.5 مول / ليتر, ومعالجتها بالأكسدة الآنودية بتطبيق تيار بكثافة ثابتة $30\ A.m^{-2}$ لمدة 4 ساعات مع التحريك. تم أخيرا إجراء المعالجة الالكتروكيميائية بوجود 50 غ من الفحم الفعّال الحبيبي لفترات زمنية مختلفة 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 8.0, 16.0, 24.0 ساعة دون تحريك. تم بعد الانتهاء من عملية المعالجة المدمجة أخذ العينات المعالجة عند الأزمنة السابقة وتحديد متطلب الأكسجين الكيميائي COD لها.

9.6.5. **دراسة تأثير سرعة التحريك على عملية المعالجة المدمجة:**

لدراسة تأثير سرعة التحريك خلال عملية الأكسدة الآنودية على عملية المعالجة المدمجة ، تم أخذ ثلاث عينات من مياه النقع حجم كلٍ منها 500 مل, تمت معالجة كلٍ منها بشكل منفصل, بإجراء عملية الترسيب أولاً عند درجة حرارة الغرفة, بواسطة الكلس وعند pH=12, وبإضافة كلوريد الصوديوم إلى الرشاحة ليصبح التركيز 0.5 مول / ليتر, ومعالجتها بالأكسدة الآنودية بتطبيق تيار بكثافة ثابتة $30\ A.m^{-2}$ لمدة 4 ساعات مع التحريك بسرعات مختلفة لكل منها وهي 200, 400, 600 دورة / دقيقة, ومقارنتها مع عينة دون تحريك. تم بعد ذلك معالجة جميع العينات الكتروكيميائياً بوجود 50 غ من الفحم الفعّال الحبيبي لمدة 16 ساعة من غير تحريك. تم تحديد متطلب الأكسجين الكيميائي COD للمياه الناتجة عن العينات الثلاثة السابقة وفي كافة المراحل.

المعالجة المدمجة عند الشروط المثلى:

تُلخص شروط المعالجة المدمجة المثلى بمراحلها الثلاث وفقاً للجدول (1), حيث تم بعد كل مرحلة من هذه المراحل تحديد مواصفات المياه الناتجة وذلك بقياس كلٍ من متطلب الأكسجين الكيميائي COD ومتطلب الأكسجين الحيوي BOD_5, والسكاكر المختزلة, وحمض اللبن, والبروتين, والفوسفور [69]. بالإضافة إلى تحديد طيف الامتصاص الضوئي المرئي وما فوق البنفسجي UV/VIS, وذلك ضمن مجال طول الموجة nm (240–340). كما تم تحديد مواصفات الراسب الناتج من مرحلة الترسيب الأولى بقياس كلٍ من الفوسفور, والكالسيوم, والمغنيزيوم, والبروتين, والكبريت, والرماد (نسبة العناصر المعدنية) [72].

الجدول (1): الشروط المثلى للمعالجة المدمجة بمراحلها الثلاث

المرحلة الأولى **المُعالجة الكيميائية بالترسيب**	**المرحلة الثانية** **المُعالجة بالأكسدة الآنودية**	**المرحلة الثالثة** **المُعالجة الالكتروكيميائية بوجود الفحم**
الترسيب بأكسيد الكالسيوم	تركيز NaCl 0.5 مول / ليتر	كمية الفحم 50 غ
عند pH=12	زمن المعالجة 4 ساعات	زمن المعالجة 16 ساعة
درجة حرارة الغرفة 25 ° م	كثافة التيار المطبق $30\ A.m^{-2}$	كثافة التيار المطبق $30\ A.m^{-2}$

III. 10.6.5. دراسة تأثير تكرار عمليتي المعالجة بالأكسدة الآنودية والالكتروكيميائية بوجود الفحم:

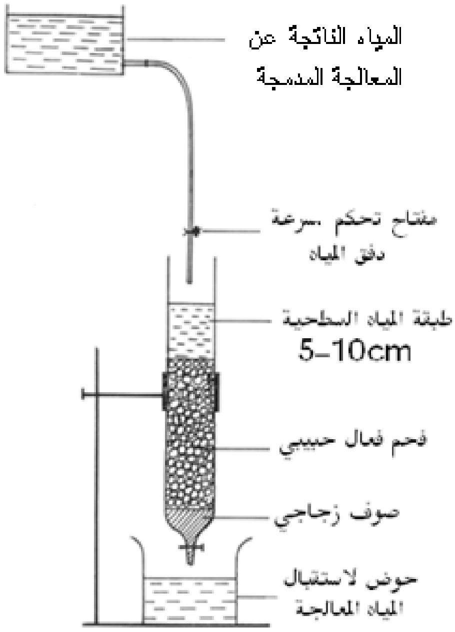
لدراسة تأثير تكرار عمليتي المعالجة بالأكسدة الآنودية والالكتروكيميائية بوجود الفحم، تم إجراء تجربة واحدة بأخذ عينة من مياه النقع حجمها500 مل, تمت معالجتها بإجراء عملية الترسيب أولاً عند درجة حرارة الغرفة بواسطة الكلس عند pH=12, وبإضافة كلوريد الصوديوم للرشاحة الناتجة ليصبح التركيز 0.5 مول / ليتر, ثم المعالجة بالأكسدة الآنودية بتطبيق تيار بكثافة ثابتة $30\ A.m^{-2}$ لمدة 4 ساعات مع التحريك, ثم المعالجة الالكتروكيميائية بوجود 50 غ من الفحم الفعّال الحبيبي لمدة 16 ساعة دون تحريك. بعد ذلك تم تكرار المعالجة بالأكسدة الآنودية وذلك بإضافة 0.5 مول/ ليتر من NaCl, وبتطبيق تيار بكثافة ثابتة $30\ A.m^{-2}$ لمدة 4 ساعات مع التحريك, ثم تكرار المعالجة الالكتروكيميائية بوجود الفحم الفعال لمدة 16 ساعة. تم تحديد متطلب الأكسجين الكيميائي COD للعينة بعد كل مرحلة من مراحل المعالجة.

III. 11.6.5. محاولة تنشيط الفحم الفعّال المستخدم ودراسة تأثيره على المعالجة المدمجة:

تم دراسة محاولة تنشيط الفحم الفعّال المستخدم وإمكانية إعادة استخدامه في عمليات المعالجة المستمرة, كما تم دراسة تأثير الفحم المنشط على عملية المعالجة الكلية, وذلك بإجراء ثلاث تجارب, بأخذ عينة مياه نقع تم تقسيمها إلى ثلاث عينات حجم كلٍ منها 500 مل, تمت معالجة العينات الثلاث وفق المراحل الثلاث السابقة عند الشروط المثلى (pH=12, ودرجة حرارة الغرفة, و....). الاختلاف في التجارب الثلاث هو استخدام فحم جديد لمعالجة العينة الأولى. بينما استخدم لمعالجة العينة الثانية فحم تمت محاولة تنشيطه [73], وذلك بأخذ الفحم المستخدم في معالجة العينة الأولى وغسله جيداً بالماء المقطر, وإضافة 300 مل ماء مقطر يحتوي على NaCl بتركيز (1%), ضمن خلية المعالجة الالكتروكيميائية بتطبيق تيار شدته 1.5 أمبير لمدة ساعة, ثم غُسل الفحم المنشط بالماء المقطر بشكل جيد وتم إعادة استخدامه لمعالجة العينة الثانية. أما العينة الثالثة فتم استخدام الفحم المستخدم مسبقا أثناء المعالجة لكن دون إجراء محاولة تنشيطه. تم دراسة مقارنة قياس متطلب الأكسجين الكيميائي COD للعينات الثلاث وذلك بعد المعالجة المدمجة الكلية.

III. 12.6.5. دراسة إمكانية تطبيق المعالجة بالإمتزاز كمرحلة لاحقة بعد عملية المعالجة المدمجة:

تم دراسة إمكانية تطبيق مرحلة ادمصاص إضافية بعد إجراء المعالجة المدمجة بمراحلها الثلاثة. تتضمن هذه المرحلة إمرار المياه الناتجة عن المعالجة المدمجة الكلية على عمود يحتوي على 20 غ من الفحم الفعال الحبيبي وبتدفق ثابت 4 مل / دقيقة الشكل(2). تم مراقبة نتائج هذه المرحلة بقياس متطلب الأكسجين الكيميائي للعينة بعد امرارها على العمود.



الشكل (2) يبين رسم توضيحي لطريقة الادمصاص كمرحلة لاحقة بعد عملية المعالجة الكلية

III. 6. قياس متطلب الأكسجين الكيميائي: Chemical Oxygen Demand

تم استخدام هذا الاختبار لقياس محتوى المياه من المواد العضوية المنحلة, بطريقة غير مباشرة [69]. تعتمد هذه الطريقة على مبدأ الأكسدة الكاملة للمركبات العضوية إلى ثاني أكسيد الكربون والماء, وذلك باستخدام كمية فائضة ومحددة من مادة مؤكسدة قوية مثل ثاني كرومات البوتاسيوم العياري, وفي وسط حمضي. تُعد طريقة التقطير المرتد بوجود ثاني كرومات البوتاسيوم من أكثر الطرائق فعالية في تحديد COD بسبب قدرتها على الأكسدة الكاملة لعدد كبير من المركبات العضوية وثبات تركيز محلول ثاني كرومات البوتاسيوم مع الزمن [69].

<u>خطوات العمل:</u>

تم أخذ 0.1 مل من العينة المدروسة وتم تمديدها 100 مرة باستخدام دورق حجمي عياري سعة 10 مل, ومن ثم معالجة العينة الممددة في حوجلة سعة 500 مل مزودة بجهاز تقطير مرتد

بإضافة 10 مل من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم ذو التركيز 0.25N (ككمية فائضة) والحاوي على حمض السلفاميك بتركيز 0.12 غ / ل, وبوجود 0.2 غ من كبريتات الزئبق.

بعد تثبيت المبرد العكوس تم إضافة من أعلى المبرد وببطء لمدة ربع ساعة مع التحريك المستمر, 40 مل من حمض الكبريت المركز والحاوي على كبريتات الفضة Ag_2SO_4 بنسبة 22 غ لكل 4 كغ من حمض الكبريت المركز. ثم تم التسخين تحت التقطير المرتد لمدة ساعتين. يُبرد المزيج إلى درجة حرارة الغرفة ويمدد بحجم 50 مل من الماء المقطر. يعاير الفائض من ثاني كرومات البوتاسيوم بواسطة محلول كبريتات الأمونيوم والحديدي (ملح مور) ذو التركيز 0.25N وبوجود ثلاث قطرات من مشعر Ferroin. تم تحضير مشعر Ferroin بحل 1.485g من 1.10-Phenantroline Monohydrate, و695 ملغ من كبريتات الحديدي$FeSO_4.7H_2O$ في 100 ml من الماء المقطر.

تُحدد نقطة نهاية المعايرة عند تحول لون المحلول إلى البني المحمر وثباته لأكثر من دقيقة واحدة. يتم إعادة الخطوات السابقة على عينة شاهد والتي يستبدل فيها حجم العينة بحجم مماثل من الماء المقطر.

<u>الحسابات:</u>

تُحسب قيمة COD العينة من العلاقة التالية:

$$\mathrm{COD}\,(ppm) = \frac{(\mathrm{A}-\mathrm{B})\times \mathrm{M}\times 8000}{\mathrm{V}}$$

حيث:

A: حجم ملح مور المستهلك لمعايرة الشاهد (ml)

B: حجم ملح مور المستهلك لمعايرة العينة (ml)

M: تركيز ملح مور (mol/l)

8000: عامل تحويل يتعلق بالوزن المكافئ للأوكسجين (mequiv/l)

V: حجم العينة بالميليلتر.

تم قياس COD ثلاث مرات لكل عينة وأخذ المتوسط الحسابي للقيم الناتجة.

III. 7. قياس متطلب الأكسجين الحيوي: Biological Oxygen Demand

تم إجراء هذا الاختبار لقياس محتوى المياه من المواد العضوية المنحلة, وذلك بقياس كمية الأوكسجين المقدرة بواحدة ملغ / ليتر المستهلكة من أجل التفكك الكامل للمركبات العضوية في أثناء العمليات الكيميائية الحيوية بوجود البكتريا والجراثيم تحت شروط هوائية محددة خلال

خمسة أيام ويرمز له بالرمز BOD_5 [69]. تتضمن الطريقة المتبعة استخدام زجاجات خاصة مزوّدة برأس إلكتروني حساس لتغير الضغط. تضبط أولاً قيمة pH العينة المدروسة ضمن المجال من 7 حتى 8, والتي تتم باستخدام محلول ذو تركيز مناسب من هيدروكسيد البوتاسيوم. ثم يؤخذ 50 مل من العينة المعدّلة ويتم حفظها في زجاجة محكمة بشكل جيد ومزودة برأس إلكتروني حساس لتغير الضغط. يزود الرأس الإلكتروني هذا بحجرة خاصة يوضع فيها بضع حبات من هيدروكسيد الصوديوم (أو هيدروكسيد الليثيوم) وذلك لامتصاص غاز ثاني أكسيد الكربون المنطلق كي لا يؤثر على قيمة الضغط المقاسة. توضع زجاجات القياس بعد تجهيزها ضمن جهاز حضن خاص وعند الدرجة 25ºC في الظلام لمدة خمسة أيام.

III.8. قياس تركيز SO_2 (حمض الكبريتي):

تم أخذ 5ml من العينة المدروسة وتمت معالجتها بإضافة 10ml من محلول اليود ذو التركيز 0.1N ككمية فائضة. يعاير الفائض من اليود بواسطة محلول ثيوسلفات الصوديوم ذو التركيز 0.1N بوجود ثلاث قطرات من مشعر النشاء **[74]**.

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$$

<u>الحسابات</u>:

تُحسب قيمة SO_2 للعينة من العلاقة التالية:

$$SO_2\,(\%) = \frac{(A - B) \times 0.32}{V}$$

حيث:

A: حجم محلول اليود المضاف (ml)

B: حجم ثيوسلفات الصوديوم المستهلك لمعايرة اليود الفائض (ml)

V: حجم العينة بالميليليتر.

0.32: عامل تحويل يتعلق بالوزن الجزيئي لـــ SO_2.

تم قياس SO_2 ثلاث مرات لكل عينة وأخذ المتوسط الحسابي للقيم الناتجة.

III.9. قياس كمية السكاكر المختزلة في مياه النقع:

تعتمد هذه الطريقة على أكسدة السكاكر المختزلة الموجودة في ماء النقع, وذلك بتفاعلها مع محلول قلوي لأحد أملاح النحاس عند شروط محددة من زمن التفاعل, ودرجة الحرارة, وتركيز الكواشف. حيث تتناسب كمية النحاس التي أُرجعت مع كمية السكاكر المختزلة الموجودة في عينة ماء النقع. ويُعبّر عن كمية السكاكر المختزلة بالدكستروز. ويتم تقديرها بالمعايرة اليودية لكمية النحاس الفائضة والمتبقية بعد انتهاء التفاعل [75].

يُعد تفاعل أكسدة النحاس للكربوهيدرات من التفاعلات المعقدة الذي ينتج عنه مزيج معقد من الحموض, وبالتالي لايمكن التعبير عنه بمعادلات. لذلك تم اللجوء إلى طريقة المعايرة اليودية غير المباشرة لكمية النحاس الفائضة والتي تتلخص بالمعادلات التالية:

$$2Cu^{2+} + 4I^{-} \xrightarrow{H_3O^+} Cu_2I_2 + I_2$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^{-}$$

<u>خطوات العمل:</u>

وزنت بدقة 100 غ من العينة المراد تحليلها بعد مزجها بشكل جيد.

تم إضافة 2 غ من حمض فوسفو تنغستين مع التحريك الجيد لترسيب المواد البروتينية التي تتداخل في أثناء تحديد السكاكر المختزلة, ثم تم تمديد الحجم حتى 201 مل بالماء المقطر, وترشيح العينة باستخدام ورقة ترشيح وجمع الرشاحة في دورق حجمي نظيف وجاف سعة 200 مل.

تم أخذ 10 مل من محلول فهلينغ A (المحضر بحل 34.65 غ من كبريتات النحاس في 500 مل ماء مقطر), و10 مل من محلول فهلينغ B (المحضر بحل 173 غ من طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم مع 50 غ من هيدروكسيد الصوديوم في 500 مل ماء مقطر) وذلك ضمن أرلنماير سعة 250 مل. تم إضافة 20 مل من العينة المرشحة و10 مل من الماء المقطر إلى الأرلنماير وبذلك أصبح الحجم الكلي لمزيج التفاعل 50 مل. تم مزج المحتويات بشكل جيد بواسطة خلاط مغناطيسي. يسخن المزيج حتى يصل إلى درجة الغليان حوالي 3 دقائق, ثم نستمر بالغليان لمدة دقيقتين (مجموع زمن التسخين 5 دقائق). يبرد مزيج التفاعل بواسطة حمام ثلجي وبسرعة إلى درجة حرارة الغرفة. ثم يضاف 10 مل من محلول يوديد البوتاسيوم ذو التركيز 30% وزناً, و10 مل من حمض الكبريت ذو التركيز 28% وزناً. نعاير المزيج الناتج مباشرةً بواسطة محلول ثيوسلفات الصوديوم ذو التركيز 0.1N, مع إضافة بالقرب من نقطة نهاية المعايرة 1 مل من مشعر النشاء, ونستمر بالمعايرة بحذر مع استمرار التحريك حتى اختفاء اللون الأزرق. يسجل الحجم المستهلك V_1. يتم إجراء العمل السابق نفسه على عينتي بلانك وذلك باستبدال حجم العينة المضاف بنفس الحجم من الماء المقطر ويسجل الحجم المستهلك V_2.

<u>الحسابات:</u>

تُحسب كمية السكاكر المختزلة للعينة من العلاقة التالية:

$$\%\text{Reducing Sugars (as Dextrose)} = \frac{\text{mg Dextrose (From Table(2)*)} \times 200\text{mL} \times 100}{\text{Sample Wt. (g)} \times 20\text{mL} \times 1000\text{mg/g}}$$

* حيث يؤخذ وزن السكاكر المختزلة (mg) والمشار لها ضمن العلاقة بـــ mg Dextrose من الجدول (2) المرفق بعد حساب الحجم المستهلك V من العلاقة:

$$V = V_2 - V_1$$

III.10. قياس تركيز حمض اللبن (2- هيدروكسي حمض البروبانوئيك) في مياه النقع:

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على أكسدة حمض اللبن $CH_3CH(OH)COOH$ في ماء النقع إلى ألدهيد الخل CH_3CHO, وذلك باستخدام برمنغنات البوتاسيوم كمادة مؤكسدة, حيث يُعالج ماء النقع أولاً بوساطة كبريتات النحاس وهيدروكسيد الكالسيوم لإزالة المواد المعيقة. وفي أثناء عملية الأكسدة يقطر ألدهيد الخل ويمتص ضمن محلول مائي من بيسلفيت الصوديوم $NaHSO_3$, ويتم تحديد شاردة بيسلفيت المتفاعلة بالمعايرة اليودومترية [76].

<u>خطوات العمل</u>:

تم وزن بدقة 2 غ من ماء النقع المراد تحليله، وتمديد الحجم حتى 200 مل بالماء المقطر ضمن دورق حجمي سعة 200 مل, مع التحريك جيداً. تم أخذ بالماصة 25 مل من هذا المحلول إلى أنبوب تثفيل سعة 200 مل، وأُضيف له 8 مل من كبريتات النحاس 20 %، و8 مل من معلق هيدروكسيد الكالسيوم 200 غ / ليتر, و159 مل من الماء المقطر (الحجم الكلي 200 مل). تم إغلاق الوعاء بسدادة مطاطية، وتحريك المزيج لمدة 1 دقيقة. ثم تم التثفيل مباشرة لمدة 5 دقائق وبسرعة 2000 دورة في الدقيقة.

أُخذ 20 مل من المحلول الرائق العلوي (يجب ألا تحتوي الأخيذة أكثر من 5 ملغ من حمض اللبن) ضمن حوجلة الغليان. ثم أُضيف له 10 مل من كاشف كبريتات المنغنيز– حمض الفوسفور مع كمية كافية من الماء المقطر ليصبح الحجم الكلي 100 مل. يضاف 2غ من التلك لمنع الفوران المفاجئ أثناء التقطير. وتوصل الحوجلة إلى جهاز التقطير, الشكل (3). يملأ قمع التنقيط بحجم 50 مل من محلول برمنغنات البوتاسيوم 0.01 نظامي. ويوضع 10 مل من محلول بيسلفيت الصوديوم $NaHSO_3$ ذو التركيز 1.25 % ضمن دورق أرلنماير المستقبل ذات السعة 125 مل, ويربط المكثف بطريقة تجعل أنبوب الاستقبال يغطس حتى قعر المحلول. تُسخن حوجلة الغليان بحيث يبدأ الغليان بعد حوالي 3 دقائق. وعندما يبدأ الغليان، يضاف محلول برمنغنات البوتاسيوم قطرة تلو الأخرى بحيث تكون سرعة الإضافة 40 مل (±5 مل) خلال 15 دقيقة مع استمرار الغليان. حيث يستمر التقطير لمدة 15 دقيقة (زمن التفاعل الكلي 15 دقيقة). بعد الانتهاء من إضافة المادة المؤكسدة والتسخين يُغسل الأنبوب المكثف بالماء المقطر. الحجم الكلي للقطارة والغسالات يجب ألا يزيد عن 75 مل.

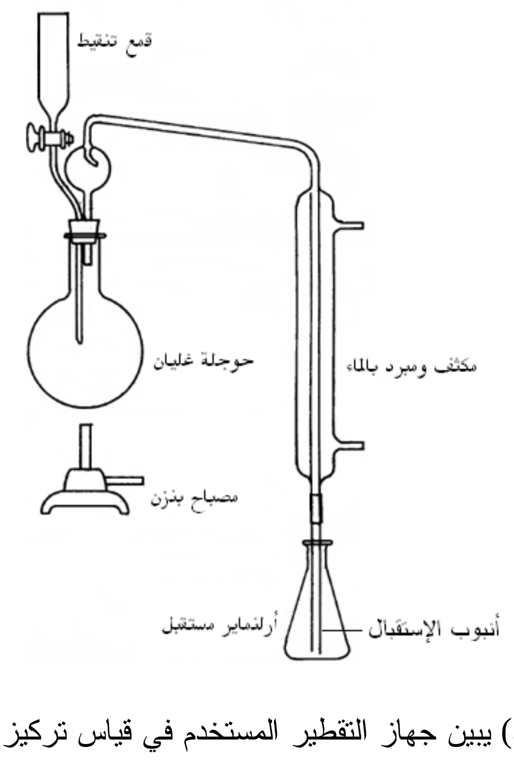
يضاف 1 مل من محلول مشعر مطبوخ النشاء إلى المستقبل ويوضع ضمن حمام ثلجي لمدة 5 دقائق. يرفع من حمام الثلج، ويضاف محلول اليود ذو التركيز 4 % حتى الحصول على لون أزرق غامق ومن ثم يزال هذا اللون بإضافة محلول ثيوكبريتات الصوديوم العياري 0.1 نظامي قطرة تلو الأخرى. تغسل جدران المستقبل بكمية بسيطة من الماء المقطر, ويعاير بحذر بمحلول اليود العياري 0.01N حتى الوصول إلى نقطة نهاية المعايرة والتي يظهر فيها اللون الأزرق للنشاء المدمص. يعاد وضع المستقبل ضمن الحمام الثلجي حتى يصبح جاهزاً للمعايرة. ثم يضاف 15 مل من محلول كربونات الصوديوم الهيدروجينية المشبع, ويعاير الكبريتيت المتحرر بمحلول اليود العياري 0.01N. عندما ينخفض استهلاك اليود، يضاف 1 مل من محلول كربونات الصوديوم 10% وتتابع المعايرة. يجب أن تظهر نقطة نهاية المعايرة نتيجة ظهور اللون الأزرق خلال دقيقتين على الأقل.

تم تحديد الشاهد Blank باستخدام الكواشف ذاتها ولكن باستبدال حجم العينة المضاف بالحجم نفسه من الماء المقطر.

الحسابات:

$$\%\ \text{Lactic Acid} = \frac{(\text{mL } 0.01\,N\,I_2 - \text{Blank})(0.45)^*(200\text{ mL})(200\text{ mL})(100)}{(1000)(25\text{ mL})(\text{Sample Wt.,g})}$$

* كل 1 مل من محلول اليود 0.01N يكافئ 0.45 ملغ من حمض اللبن.



الشكل (3) يبين جهاز التقطير المستخدم في قياس تركيز حمض اللبن

III.11. قياس كمية البروتين في مياه النقع:

من الصعب تقدير كمية البروتين في مياه النقع بالطرائق التحليلية التي تعمل على عزل البروتين عن المواد غير البروتينية بطرائق الترسيب, لأنه من الصعب إيجاد الكاشف المناسب الذي يؤدي إلى ترسيب جميع البروتينات الحرة. كما أنه من المعروف أن البروتينات المختلفة تترسب عند درجات حموضة مختلفة وبوجود محاليل مختلفة, بالإضافة إلى وجود مواد ثانية مع البروتين المترسب مثل الأملاح والليبيدات وغيرها من المواد العضوية. ومن الصعب أيضاً تجفيف راسب البروتين حتى ثبات الوزن نتيجة إرتباط البروتين بكميات كبيرة من الماء, لهذا لا تقدر كمية البروتين بشكل مباشر وإنما تقدر بشكل غير مباشر من خلال تقدير كمية الآزوت الموجود في العينة. يكون متوسط كمية الآزوت في البروتين 16 % وبالتالي نحصل على كمية البروتين في العينة بضرب كمية الآزوت بالمعامل البروتيني (6.25 = 16/100).

تعد طريقة كلداهل [77, 78] من الطرائق الأكثر تداولاً في تقدير كمية الآزوت في المواد العضوية. يقوم مبدأ هذه الطريقة على أكسدة المادة العضوية في العينة إلى حمض الكربون, وذلك بتسخينها مع حمض الكبريت المركز, ويتحرر الآزوت على شكل أمونيوم الذي يشكل مع فائض حمض الكبريت كبريتات الأمونيوم. ثم يتحرر النشادر نتيجة تأثير الوسط القلوي على كبريتات الأمونيوم المتشكلة, ويقاس النشادر المتحرر بتقطيره إلى فائض من حمض عياري، يليه معايرة فائض الحمض. وبذلك تقدر كمية النشادر المكافئة لكمية الآزوت في العينة.

$$\text{المواد العضوية} + 2H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + H_2O + (NH_4)_2SO_4 + SO_2$$

<u>خطوات العمل:</u>

1. مرحلة التهضيم أو الإحتراق:

يوزن بدقة حوالي 1 غ من ماء النقع المحرك جيداً ضمن بيكر زجاجي صغير لنقله إلى حوجلة كلداهل (حوجلة تهضيم ذات زجاج مقاوم). يُضاف محلول التهضيم المؤلف من 30 مل حمض الكبريت المركز والمنحل فيه 10 غ من كبريتات البوتاسيوم، و 0.3 غ من سيلينيت النحاس (وسائط مساعدة لتسريع عملية احتراق العينة). توضع الحوجلة في وحدة التهضيم المؤلفة من سخان كهربائي يحتوي على فراغات مخصصة لحوجلات كلداهل. ويتم التسخين بالتدريج حتى ظهور أبخرة بيضاء, عندها نزيد التسخين برفع درجة الحرارة حتى تبدأ محتويات الحوجلة بالغليان. يستغرق التسخين مدة ساعتين حتى يصبح محتوى الحوجلة عديم اللون أو أزرق اللون, ثم يسخن أيضاً لمدة 15 دقيقة وتنتهي بذلك عملية الاحتراق.

2. مرحلة التقطير:

يُقاس بدقة فائض من محلول حمض الكبريت العياري 0.1 نظامي (عادة ما يكون بين 30 إلى 50 مل، وذلك وفق محتوى الآزوت في العينة) ضمن أرلنماير سعة 500 مل. يوضع الأرلنماير تحت أنبوب التقطير بحيث ينغمس أنبوب استقبال المكثف في حمض الإمتصاص.

يُبرد ناتج التهضيم في حوجلة كلداهل, ثم يُمدد بحذر بحوالي 300 مل من الماء المقطر, ويمزج جيداً, وينقل بعد التبريد إلى حوجلة التقطير, مع إضافة 2 غ من الزنك الحبيبي لمنع الاندفاع في أثناء التقطير. ثم نضيف حوالي 75 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ذو التركيز 33 % لجعل المزيج شديد القلوية, تُصب على جدران الحوجلة لمنع الإمتزاج المباشر مع محلول الحمض. ويمكن التأكد من وجود كمية فائضة من القلوي بظهور لون أزرق غامق نتيجة تشكل المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{++}$. ثم توصل الحوجلة بالمبرد ويتم التسخين. تُقطر بسرعة متوسطة حتى يُجمع كافة النشادر ضمن محلول الإمتصاص (يجمع عادة 250 مل من القطارة).

3. مرحلة المعايرة:

عند الانتهاء من التقطير يُنزع أنبوب استقبال المكثف المغمور ويغسل بالماء المقطر من الداخل والخارج. ويضاف حوالي 0.25 مل من المشعر الممزوج المكون من أحمر الميتيل وبروم كريزول، ويعاير فائض الحمض بمحلول هيدروكسيد الصوديوم العياري 0.1 نظامي حتى الوصول إلى نقطة نهاية المعايرة عند ظهور اللون الأخضر.

يتم تحديد البلانك باستخدام كافة الكواشف نفسها مستبدلاً العينة بسكروز أو دكستروز نقي، ويحسب مكافئ حمض الكبريت 0.1 نظامي.

الحساب:

$$\%\ \text{Nitrogen (as is)} = \frac{(\text{mL } 0.1\ N\ H_2SO_4 - \text{Blank} - \text{mL } 0.1\ N\ \text{NaOH})(0.0014)(100)}{\text{Sample Wt., g}}$$

كل ا مل من حمض الكبريت العياري 0.1 نظامي يكافئ 1.4 ملغ من الآزوت أو 0.0014 غرام.

$$\%\ \text{Protein} = \%\ \text{Nitrogen} \times 6.25$$

III. 12. التحليل الجرثومي لمياه النقع:

تم التحليل الجرثومي بزرع العينات على وسط من الآغار المغذي Nutrient Agar, وعلى وسط E.M.B Agar, ويعتبر هذا الأخير وسط انتقائي خاص بجراثيم فصيلة الأمعائيات, يحتوي على أزرق الميتيلين الذي يُثبط نمو الجراثيم موجبة الغرام. كما يُستخدم هذا الوسط للتفريق بين

جراثيم *Escherishia.coli* و *Enterobacter aerogenes* حيث تظهر مستعمرات *E.coli* صغيرة وذات لون أخضر ومركز أسود مع بريق معدني لماع, بينما تكون مستعمرات *Enterobacter aerogenes* أكبر حجماً وذات لون بنفسجي وأحياناً زهري ولا تمتلك بريقاً معدنياً.

طريقة الزرع:

تم تحضير سلسلة من الأنابيب الحاوية على وسط مغذي خاص (Mac Conkey Broth) موضوع فيها أنابيب درهام Durham Tube بشكل مقلوب مع الانتباه إلى تجنب حدوث فقاعات من الهواء في الأنابيب. تم مزج عينات المياه المراد معالجتها بشكل جيد, ولقحت الأنابيب بكميات مختلفة منها, وذلك لمعرفة وجود الجراثيم المعوية المخمرة للاكتوز والتي تُطلق غاز ضمن أنابيب درهام المقلوبة. حُضنت الأنابيب لمدة 24 – 48 ساعة, وبعد الانتهاء من مرحلة الحضن تم تلقيح الأطباق الحاوية على وسط E.M.B Agar من الأنابيب السابقة وذلك لعزل الأنواع الجرثومية النامية والتأكد من أنها تنتمي إلى النوع *E.coli* أو *Enterobacter aerogenes* وهما من الجراثيم المطلقة للغاز سالبة الغرام.

الجدول (2): وزن السكاكر المختزلة كدكستروز بدلالة الحجم المستهلك في المعايرة										
الحجم المستهلك V ml	**0.0**	**0.1**	**0.2**	**0.3**	**0.4**	**0.5**	**0.6**	**0.7**	**0.8**	**0.9**
	Reducing Sugars (As Dextrose), mg									
0.0	0.0	0.3	0.7	1.0	1.3	1.6	1.9	2.2	2.5	2.8
1.0	3.2	3.5	3.8	4.1	4.4	4.7	5.0	5.3	5.6	5.9
2.0	6.4	6.6	6.9	7.2	7.5	7.8	8.1	8.5	8.8	9.1
3.0	9.4	9.8	10.1	10.4	10.7	11.0	11.4	11.7	12.0	12.3
4.0	12.6	13.0	13.3	13.6	14.0	14.3	14.6	15.0	15.3	15.6
5.0	15.9	16.3	16.6	16.9	17.2	17.6	17.9	18.2	18.5	18.9
6.0	19.2	19.5	19.8	20.1	20.5	20.8	21.1	21.4	21.8	22.1
7.0	22.4	22.7	23.0	23.3	23.7	24.0	24.3	24.6	24.9	25.2
8.0	25.6	25.9	26.2	26.6	26.9	27.3	27.6	28.0	28.3	28.6
9.0	28.9	29.3	29.6	30.0	30.3	30.6	31.0	31.3	31.6	31.9
10.0	32.3	32.7	33.0	33.3	33.7	34.0	34.3	34.6	35.0	35.3
11.0	35.7	36.0	36.3	36.7	37.0	37.3	37.6	38.0	38.3	38.7
12.0	39.0	39.3	39.6	40.0	40.3	40.6	41.0	41.3	41.7	42.0
13.0	42.4	42.8	43.1	43.4	43.7	44.1	44.4	44.8	45.2	45.5
14.0	45.8	46.2	46.5	46.9	47.2	47.6	47.9	48.3	48.6	48.9
15.0	49.3	49.6	49.9	50.3	50.7	51.1	51.4	51.7	52.1	52.4
16.0	52.8	53.2	53.5	53.9	54.2	54.5	54.9	55.3	55.6	56.0
17.0	56.3	56.7	57.0	57.3	57.7	58.1	58.4	58.8	59.1	59.5
18.0	59.8	60.1	60.5	60.9	61.2	61.5	61.9	62.3	62.6	63.0
19.0	63.3	63.6	64.0	64.3	64.7	65.0	65.4	65.8	66.1	66.5
20.0	66.9	67.2	67.6	68.0	68.4	68.8	69.1	69.5	69.9	70.3
21.0	70.7	71.1	71.5	71.9	72.2	72.6	73.0	73.4	73.7	74.1
22.0	74.5	74.9	75.3	75.7	76.1	76.5	76.9	77.3	77.7	78.1
23.0	78.5	78.9	79.3	79.7	80.1	80.5	80.9	81.3	81.7	82.1
24.0	82.6	83.0	83.4	83.8	84.2	84.6	85.0	85.4	85.8	86.2
25.0	86.6	87.0	87.4	87.8	88.2	88.6	89.0	89.4	89.8	90.2
26.0	90.7	91.1	91.5	91.9	92.3	92.7	93.1	93.5	93.9	94.3
27.0	94.8									

الفصل الرابع

CHAPTER FOUR

IV. النتائج والمناقشة

Results and Discussion

IV.1. مواصفات العينات المأخوذة:

تم تحديد مواصفات المياه الفائضة من نقع الذرة بحمض الكبريتي المراد معالجتها, وذلك بإجراء تحليل مباشر للعينات المأخوذة. حيث توضح النتائج في الجدولين (1) و(2), إن هذه المياه تحتوي على مواد عضوية منحلة بكميات كبيرة جداً, وتتراوح قيمة متطلب الأكسجين الكيميائي COD ضمن المجال ppm (98000 – 125000). كما تبين من نتائج التحليل الكيميائي أن هذه المواد العضوية الذائبة تتألف من: سكاكر مختزلة, نشاء, حموض أمينية, إضافةً إلى بعض الحموض العضوية كحمض اللبن, بروتينات, ومركبات غنية بعنصر الفوسفور. إضافةً إلى ذلك تتصف هذه المياه بارتفاع درجة حرارتها, ودرجة حموضتها, وانخفاض نسبة الأوكسجين المنحل DO فيها. كما تحتوي هذه المياه على نسبة من الجراثيم العصوية سالبة الغرام كجراثيم القولون *E.coli*, والتي تم الكشف عنها بزراعة العينات في الوسط المغذي EMB Agar, حيث تعطي مستعمرات ذات لون أخضر غامق مع لمعة معدنية, أما جراثيم *Enterobacter aerogenes* فتعطي مستعمرات زهرية أو بنفسجية. تُساعد هذه الظروف على نمو وتنشيط بعض أنواع المتعضيات بأن تقوم ببعض العمليات الحيوية الضارة.

A. الجدول (1): المواصفات الفيزيائية للمياه الناتجة من نقع الذرة بحمض الكبريتي	
الطعم	حامضي
الرائحة	رائحة عفونة
درجة الحرارة	40 – 45 °C
الناقلية	11.24 – 14.76 $ms.cm^{-1}$ عند 34 °C
نسبة المواد الذائبة	9.5 – 12.5 g / 100 ml

الرماد	1.776 g / 100 ml
B. الجدول (2): نتائج التحليل الكيميائي والبيولوجي للمياه الناتجة من نقع الذرة	
نوع التحليل	**نتيجة التحليل**
pH	4.5 – 5.5
SO_2	0.02 – 0.03 g / 100 ml
بروتين	2.8 – 5.5 g / 100 ml
نشاء	0.2 – 0.3 g / 100 ml
فوسفور	0.12 – 0.27 g / 100 ml
حمض اللبن	1.2 – 1.5 g / 100 ml
DO	1.30 – 1.34 mg /L
COD	9.8 – 12.5 g / 100 ml
BOD_5	1.167 – 3.991 g / 100 ml
مجمل السكريات المختزلة	2.5 – 8.5 g / 100 ml
حموض أمينية	2 – 3 g / 100 ml
التعداد العام للجراثيم وفق الزرع على وسط EMB Agar	10 – 75 cfu* / ml
نتائج التحليل البيولوجي	غير صالح للاستخدام البشري لوجود أعداد من المستعمرات الجرثومية من نمط المعويات سالبة الغرام الضارة بالإنسان
* cfu تعبير عن colony-forming unit عدد المستعمرات الجرثومية المتشكلة	

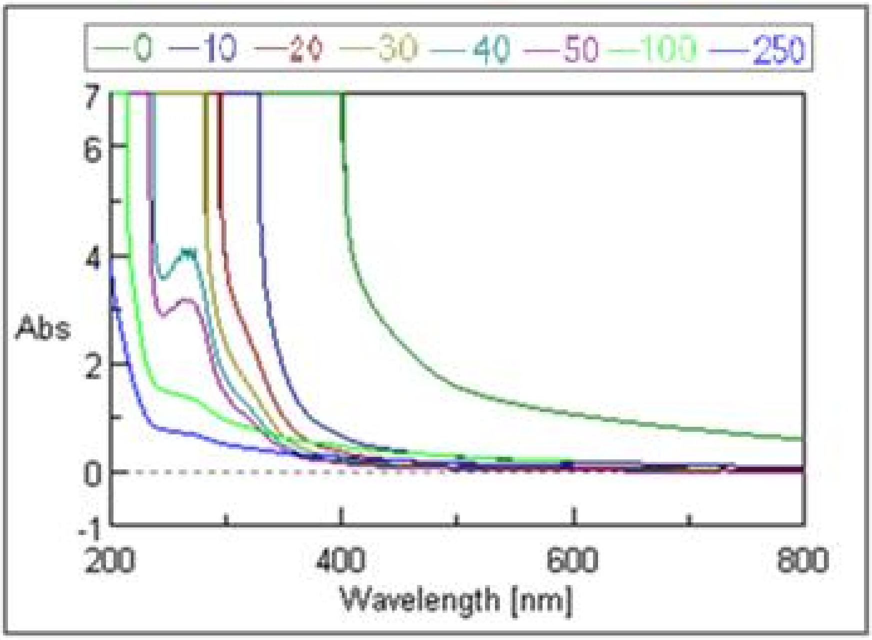
من المعروف أن مياه النقع تختلف مواصفاتها وفقاً لعدة عوامل وهي: نوع الذرة المستخدمة, ومدة النقع, وطريقة النقع, كما تختلف من معمل إلى آخر, ومن يوم إنتاجي لآخر ضمن المعمل

الواحد. كما أن القيم المشار لها في الجدولين السابقين هي مجال قياس عشرة عينات مأخوذة من المعمل ذاته ولكن عند أوقات مختلفة.

IV.2. تحديد الامتصاصية ضمن مجال الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية UV/VIS:

يُظهر الشكل (1) طيف امتصاص الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية ضمن المجال 200 إلى 800 نانومتر للعينة المراد معالجتها, وذلك عند تراكيز مختلفة أي بتمديدها إلى حجوم مختلفة 0, 10, 20, 30, 40, 50, 100, أو 250 مرة. يلاحظ من الطيف عدم تشكل أية قمة محددة ضمن المجال المرئي, أما ضمن المجال ما فوق البنفسجي فيلاحظ ظهور قمة امتصاص عند طول الموجة 280 نانومتر وذلك بعد تمديد العينة 40 مرة, كما يلاحظ تناقص هذه القمة مع ازدياد التمديد.

يُلاحظ من قمة الامتصاص الوحيدة هذه عند تراكيز مختلفة أنها غير خاضعة لقانون بيير - لامبير في الامتصاصية. وبذلك لا يمكن أن نتتبع نتائج عمليات المعالجة بقياس شدة الامتصاص في المجال ما فوق البنفسجي. كما أن التغييرات التي تطرأ على مواصفات هذه المياه تنعكس بشكل طفيف على قمم امتصاص UV والتي لا يمكن ملاحظتها. لذلك كان من الضروري متابعة مراقبة عملية الإزالة بمراقبة نسبة إزالة COD.



الشكل (1): يبين طيف الامتصاص المرئي وما فوق البنفسجي للعينة المدروسة عند تمديدات مختلفة

IV.3. تأثير طرائق الترسيب:

A.IV.3.1. تأثير طبيعة المادة المرسبة:

تُبين النتائج, الجدول (3), تأثير طبيعة المادة المرسبة, بإضافة كلٍ من الكلس الحي CaO, وكربونات الكالسيوم $CaCO_3$, وهيدروكسيد الصوديوم NaOH. حيث تُوضح قيم COD أن عملية المعالجة بالترسيب باستخدام 0.1 مول من الكلس الحي أفضل من استخدام المرسبات الأخرى عند التركيز نفسه. حيث تُبين قيم COD إزالة بنسبة 15.075%, بينما عملية المعالجة بالترسيب باستخدام كل من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$, وهيدروكسيد الصوديوم NaOH, أدت إلى انخفاض بنسبة 9.346%, 7.476% على الترتيب. ويلاحظ من الجدول أيضاً أن انخفاض pH يكون أكبر باستخدام CaO, بينما يكون الاختلاف بدرجات الحرارة طفيفاً ولا يمكن تمييزه باختلاف نوع المادة المرسبة.

الجدول (3): قيم COD الماء المعالج بطريقة الترسيب الكيميائي باستخدام كلٍ من الكلس الحي, وكربونات الكالسيوم, وهيدروكسيد الصوديوم **بتركيز 0.2 مول/ ليتر**

رقم العينة	المادة المرسبة	pH	درجة الحرارة T ° C	COD (ppm)	نسبة انخفاض % COD
العينة الأصل	-	5.21	11.7	98 440	-
1	CaO	6.50	14.1	83 600	15.075
2	$CaCO_3$	6.42	15.5	89 240	9.346
3	NaOH	8.38	15.5	91 080	7.476

B.IV.3.2. تأثير pH الوسط على عملية الترسيب:

توضح النتائج في الجدول (4), أن تأثير pH الوسط على عملية المعُالجة بالترسيب بالكلس عند قيم pH مختلفة وهي 6, 7, 8, 10, أو12, أدت إلى انخفاض في قيمة COD المياه بنسبة تتراوح بين 15 إلى 24%. حيث كانت أفضل النتائج عند قيمة pH=12. كما لوحظ أن تفاعل الترسيب هو تفاعل ناشر للحرارة, حيث ترتفع درجة حرارة المياه في أثناء عملية الترسيب

بازدياد قيمة pH. بالإضافة إلى تغير لون المحلول إلى بني مصفر يزداد كثافة مع ارتفاع قيم pH.

الجدول (4): قيم COD الماء المعالج بطريقة الترسيب الكيميائي عند قيم pH مختلفة				
رقم العينة	pH	درجة الحرارة T °C	COD (ppm)	نسبة انخفاض COD %
العينة الأصل	5.2	11.9	97840	-
1	6.0	14.1	83000	15.167
2	7.0	15.6	81080	17.130
3	8.0	18.1	79800	18.438
4	10.0	22.8	77360	20.932
5	12.0	25.0	74235	24.126

C.3.3.IV. تأثير درجة الحرارة على عملية المعالجة بالترسيب:

تم دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية المعُالجة بالترسيب بالكلس عند pH=12, وعند درجات حرارة مختلفة 15°, 25°, 35°, 45°, 55°, أو65° م. تبين النتائج في الجدول (5) انخفاض قيمة COD بنسبة تتراوح بين 7 إلى 24%. وأن تابعية الترسيب لدرجة الحرارة تصل إلى قيمة عظمى عند الدرجة 25° م. أما عند درجات الحرارة المنخفضة فإن عملية الترسيب تكون أقل فعالية حيث لم تتجاوز نسبة الإزالة 7.061%, بينما كانت قيم COD متقاربة عند درجات الحرارة الأعلى. وبذلك نجد أن أفضل النتائج كانت عند الدرجة 25° م حيث حصلنا على نسبة إزالة 24.887%.

الجدول (5): قيم COD الماء المعالج بطريقة الترسيب الكيميائي عند pH=12 عند درجات حرارة مختلفة				
رقم العينة	COD_0 (ppm)	درجة الحرارة T °C	COD_p (ppm)	نسبة انخفاض COD %
1	106560	15	99036	7.061
2		25	80040	24.887

3		35	82800	22.297
4		45	86400	18.919
5		55	86960	18.393
6		65	87000	18.356

IV. 4. تأثير طرائق التخثير:

A. 1.4.IV. *تأثير التخثير الكيميائي:*

من المعروف مرجعياً [34] أنه من الضروري قبل إجراء عملية التخثير ضبط قيم pH الوسط, فعند التخثير باستخدام كبريتات الألمنيوم وجد أن أفضل قيمة pH تقع ضمن المجال 6.8 إلى 7, وعند استخدام كل من كلوريد الحديد الثلاثي $FeCl_3$, أوكبريتات الحديد الثنائي $FeSO_4.7H_2O$ فإن عملية التخثير تعطي أفضل النتائج عند القيمة pH=9.

نلاحظ من الجدول (6) أن المعالجة بالتخثير الكيميائي بإضافة الكلس الحي مع كبريتات الألمنيوم أدت إلى انخفاض في قيمة COD بنسبة 22.43%, بينما أدت المعالجة بالتخثير باستخدام كل من كلوريد الحديد الثلاثي $FeCl_3$, أوكبريتات الحديد الثنائي المائية $FeSO_4.7H_2O$, إلى انخفاض في قيمة COD بنسبة 20.06%, 19.57% على الترتيب. أي أن التخثير الكيميائي باستخدام كبريتات الألمنيوم كان الأفضل. ويلاحظ من الجدول أيضاً أن تغييرات درجة الحرارة كانت طفيفة ومتقاربة تقريباً بالقيمة للأملاح الثلاث.

الجدول (6): قيم COD الماء المعالج بطريقة التخثير الكيميائي باستخدام كلٍ من كلوريد الحديد الثلاثي, وكبريتات الألمنيوم , وكبريتات الحديدي

رقم العينة	المادة المخثرة	pH	درجة الحرارة T ° C	COD (ppm)	نسبة انخفاض % COD
العينة الأصل	-	5.21	11.7	98440	-
1	$FeCl_3 + CaO$	9.15	14.1	78691	20.06
2	$Al_2(SO_4)_3 + CaO$	7.00	15.5	76360	22.43

19.57	79173	15.5	9.00	$FeSO_4 + CaO$	3

.B

.C

D.2.4.IV. تأثير التخثير الالكتروكيميائي:

تُوضح قيم COD الجدول (7), أن عملية المعالجة بالتخثير الالكتروكيميائي باستخدام آنود من الألمنيوم أفضل من ماهي باستخدام آنود من الحديد وذلك عند نفس الشروط من درجة الحرارة, سرعة التحريك, كثافة التيار المطبقة, زمن المعالجة, والمسافة بين الالكترودات, حيث نلاحظ أن نسبة الإزالة تصل باستخدام آنود الألمنيوم إلى 21.31%, بينما لا تتجاوز 15.57% باستخدام آنود الحديد. لكن من المعروف أن مساوئ هذه الطريقة هي انحلال مادة الآنود في أثناء عملية المعالجة الالكتروكيميائية, وتشكل كمية كبيرة من الرواسب الهلامية, التي وصلت في دراستنا هذه إلى 60 - 75% من حجم المحلول المعالج, والتي تحتاج إلى عمليات فصل ومعالجة لاحقة.

الجدول (7): قيم COD المياه المعالجة بطريقة التخثير الالكتروكيميائي لمدة أربع ساعات باستخدام آنود من الحديد, أو آنود من الألمنيوم

رقم العينة	COD_1 (ppm)	الآنود المستخدم	COD_3 (ppm)	نسبة الإزالة %
1	122000	حديد	103000	15.57
2		ألمنيوم	96000	21.31

COD_1 للمياه قبل المعالجة.

COD_3 للمياه بعد المعالجة بالتخثير الالكتروكيميائي لمدة أربع ساعات

IV.5. <u>تأثير طرائق الامتزاز:</u>

تم دراسة إمكانية معالجة هذه المياه الفائضة بطريقة الامتزاز وذلك باستخدام حبيبات الفحم الفعّال وعند قيم pH مختلفة وهي 5.2, 6.2, 8.2, 10.2, 12.2. حيث تترافق عملية ضبط قيم pH الوسط باستخدام أكسيد الكالسيوم بعملية الترسيب. توضح نسبة الإزالة المدرجة في الجدول (8) النتائج الكلية للمعالجة بالترسيب والامتزاز. حيث يُلاحظ أن الامتزاز عند قيمة pH=6.2

حيث نسبة الترسيب تكون 15.167% تصل نسبة الإزالة بعد الامتزاز إلى 9.29%, بينما تصل إلى 3.12% في الوسط القلوي (pH=12) والذي تصل فيه نسبة الترسيب إلى 24.126%. أي أن الامتزاز عند pH=6.2 كان الأفضل.

الجدول (8): قيم COD المياه المعالجة بطريقة الامتزاز باستخدام الفحم الفعّال الحبيبي			
pH	COD (ppm) قبل الإمتزاز	COD_{ads} (ppm)	نسبة الإزالة %
5.2	98440	92600	5.93
6.2	83500	75740	9.29
8.2	81290	80400	1.09
10.2	77840	76264	2.03
12.2	74690	72360	3.12
COD_{ads} للمياه بعد المعالجة بالامتزاز على الفحم الفعّال			

IV.6. تأثير الطرائق الالكتروكيميائية:

A. IV.6.1. تأثير الأكسدة الالكتروكيميائية بطريقة فنتون:

تعتمد آلية المعالجة باستخدام كاشف فنتون على مشاركة كل من فوق أكسيد الهيدروجين كمادة مؤكسدة قوية بوجود شوارد الحديد الثنائي ضمن وسط حمضي، حيث يحدث تفاعل الأكسدة والإرجاع التالي:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + OH^. + H_2O$$

تم استخدام هذا الكاشف بشكل واسع في إزالة الألوان من مياه الصنـــاعة النسيجية [66]. وفي معالجة المياه الفائضة الحاوية على المركبات العضوية كالفينول حيث يتم تحطيمه إلى حمض الأوكزاليك وثاني أكسيد الكربون [62]. وفي دراسة مسبقة لاستخدام هذه الطريقة في معالجة مياه المصابغ الفائضة [67] تم تحديد الشروط المثلى وهي إضافة كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 ليصبح التركيز 0.05 mol/l, و2.78 مل من محلول كبريتات الحديد الثنائي $FeSO_4.7H_2O$ المحضر بتركيز 0.18 mol/l, وضبط pH المحلول بواسطة حمض الكبريت

المركز عند قيمة pH=3, وباستخدام الكترود آنودي من التيتانيوم الملبس بمزيج من الأكاسيد المعدنية, والكترود كاتودي من الفحم المغطى بقماش الكربون الفعّال.

تم في هذا البحث محاولة تطبيق الشروط المثلى السابقة على مياه النقع الفائضة. حيث يوضح الجدول (9) تغيرات نسبة الإزالة بدلالة الزمن باستخدام كاشف فينتون خلال معالجة هذه المياه, عند الشروط المرجعية [67], حيث نلاحظ أن نسبة الإزالة تزداد بازدياد زمن المعالجة, إلا أن هذه النسبة تثبت خلال فترة محددة من 2 إلى 3 ساعات لتصل إلى النسبة 28.78% بعد مرور 24 ساعة من بدء المعالجة. أي أن المعالجة وفقاً لهذه الطريقة تخفض من قيمة COD بشكل جزئي ولم تصل إلى قيمة مرضية بشكل كاف.

الجدول (9): قيم COD الماء المعالج بطريقة الأكسدة الالكتروكيميائية باستخدام كاشف فينتون عند pH=3 بدلالة الزمن

زمن المعالجة (ساعة)	0	1	2	3	6	24
COD (ppm)	109080	94536	93600	93000	87984	77688
نسبة الازالة %	-	13.34	14.19	14.74	19.34	28.78

B. 2.6.IV. تأثير المعالجة الالكتروكيميائية بالأكسدة الآنودية:

طُبقت الأكسدة الآنودية في معالجة مياه الصرف الناتجة عن عمليات صناعة النسيج والصناعات المرتبطة بها. وتتضمن تحطيم الملوثات العضوية بطرائق مباشرة تتم على سطح الآنود أو بعمليات أكسدة غير مباشرة عن طريق إنتاج كواشف مؤكسدة (Cl_2 ، ClO^- ، $OH^{\cdot}$ ، O_2) تساهم في تحطيم بنية المركب العضوي [79] في عمق المحلول [62].

عند المهبط: $$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

عند الآنود: $$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow ClO^- + H_2O + Cl^-$$

$$OH^- \rightarrow OH^{\cdot} + e^-$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

C. 1.2.6.IV. تأثير وجود الكهرليت على عملية المعالجة بالأكسدة الآنودية:

تم في هذا العمل محاولة معالجة مياه النقع الناتجة بطريقة الأكسدة الآنودية وذلك بإجراء ثلاث تجارب, بوجود أو عدم وجود كهرليت (0.5 مول/ ليتر من NaCl), أو بوجود الكهرليت عند ذات التركيز ولكن للرشاحة الناتجة عن الترسيب بأكسيد الكالسيوم عند pH=12.

نلاحظ من الشكل (2), والجدول (10), ازدياد مستمر لنسبة انخفاض قيم COD مع تقدم عملية المعالجة, ولكن يكون هذا الازدياد بشكل أكبر وأسرع بوجود الكهرليت NaCl. وتصبح هذه العملية أكثر فعالية في إزالة نسبة COD الرشاحة الناتجة عن الترسيب.



الشكل (2): نسبة انخفاض قيم COD المياه المعالجة بالأكسدة الآنودية **بدلالة زمن المعالجة في ثلاث حالات: دون وجود كهرليت, بوجود NaCl 0.5 مول/ ليتر دون ترسيب, بوجود NaCl 0.5 مول/ ليتر بعد الترسيب**

الجدول (10): تغير قيم COD الماء المعالج بالأكسدة الآنودية في حال عدم وجود كهرليت ومقارنتها مع الماء المعالج الكتروكيميائياً بوجود NaCl بتركيز (0.5M) عند أزمنة مختلفة			
زمن المعالجة الالكتروكيميائية (hour)	COD (ppm) المعالجة الالكتروكيميائية دون وجود كهرليت	COD (ppm) المعالجة الالكتروكيميائية بوجود NaCl (0.5M)	COD (ppm) المعالجة الالكتروكيميائية بوجود NaCl (0.5M) بعد المعالجة بالترسيب
0	104400	104400	86000
1	102720	102200	84608
2	102000	100400	81000
3	98880	98520	78520

4	98200	96000	76560
8	95320	82520	63698
16	88480	78200	46000

D.

E. **2.2.6.IV. تأثير pH الوسط على عملية المعالجة بالأكسدة الآنودية:**

تم دراسة تأثير pH الوسط على عملية المعالجة بالأكسدة الآنودية, بمعالجة ست عينات عند قيم pH مختلفة عند 5.2 وهي درجة حموضة العينة الأصل, والقيم 6.0, 7.0, 8.0, 10.0, 12.0, ولمدة 4 ساعات. مع العلم أن عملية ضبط قيم pH تترافق بعملية ترسيب وبالتالي قيم COD المقاسة ماهي إلا الإزالة الكلية, وبمقارنة قيم COD قبل وبعد عملية المعالجة. نلاحظ من الجدول (11), والشكل (3), أن نسبة انخفاض قيم COD بعد عملية المعالجة بالأكسدة الآنودية تتراوح ضمن المجال 8 إلى 35% تقريباً, وأن أفضل نسبة إزالة تكون عند pH=12, حيث تصل إلى 35.53%.

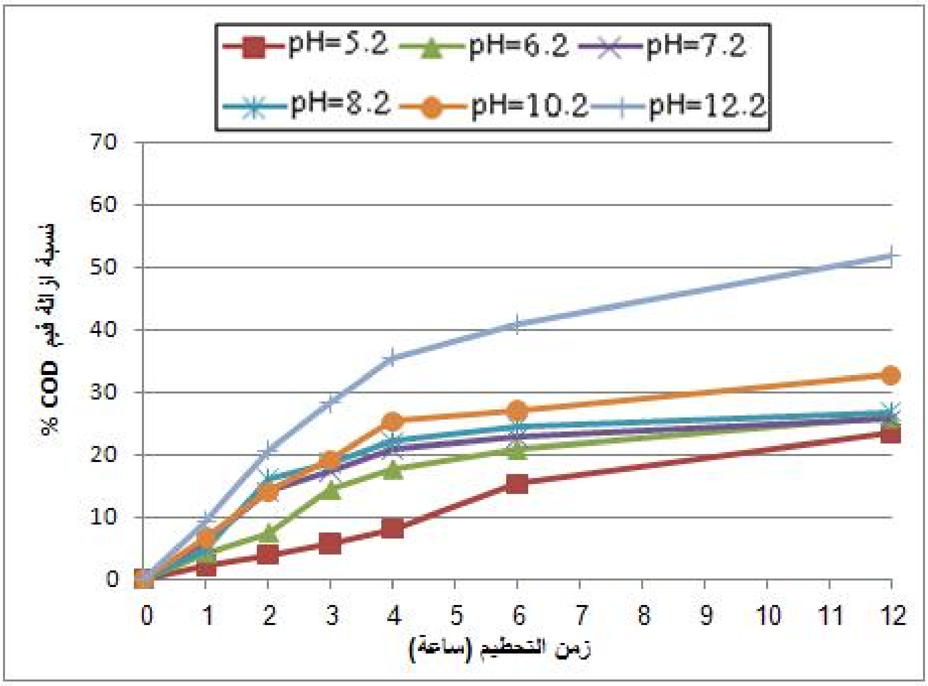
الجدول (11): قيم COD كل من العينات الأصل , والعينات المعالجة بالترسيب عند قيم pH مختلفة, والعينات المعالجة بالأكسدة الآنودية لمدة 4 ساعات بوجود NaCl (0.5M)

PH	COD_1 (ppm)	COD_2 (ppm)	نسبة الإزالة %	COD_3 (ppm)	نسبة الإزالة %
5.2	104400	بدون ترسيب	-	96000	8.05
6	102000	86000	15.69	84000	17.65
7	98600	81000	17.85	78200	20.69
8	98774	80628	18.37	76994	22.05
10	98440	78400	20.36	73600	25.23
12	106560	80040	24.89	68698	35.53

COD_1 للمياه قبل المعالجة.

COD_2 للمياه بعد المعالجة بالترسيب الكيميائي بواسطة CaO.

COD_3 للمياه بعد المعالجة بالأكسدة الآنودية لمدة 4 ساعات بوجود NaCl بتركيز 0.5 مول/ليتر



F. **الشكل** (3): **نسبة انخفاض قيم** COD **المياه المعالجة بالأكسدة الآنودية بدلالة زمن المعالجة عند قيم** pH **مختلفة**

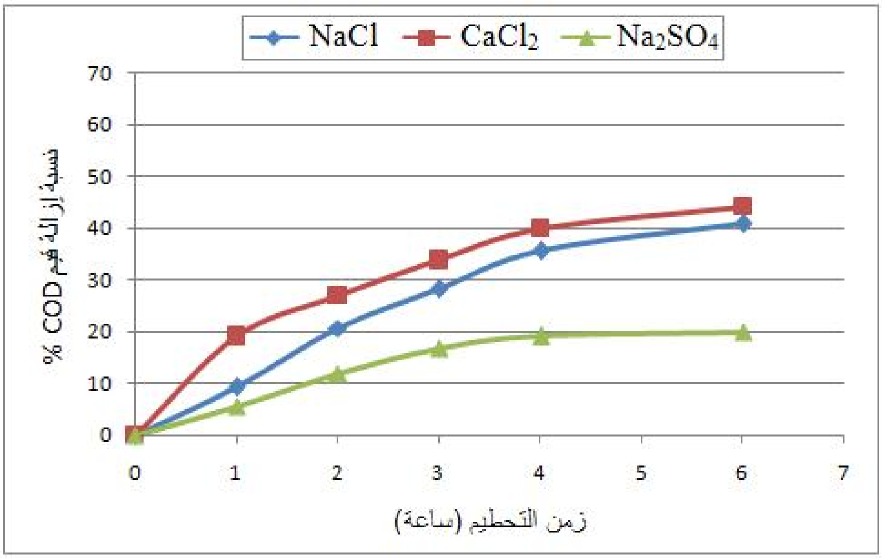
G. **3.2.6.IV. تأثير نوع الكهرليت على عملية المعالجة بالأكسدة الآنودية:**

من أجل التعرف على مدى تأثير الشوارد المضافة على عملية المعالجة بالأكسدة الآنودية, تم دراسة تأثير مجموعة من الكهرليتات, وهي على الترتيب كلوريد الصوديوم, كلوريد الكالسيوم, وكبريتات الصوديوم. حيث تمت معالجة ثلاث عينات للرشاحة الناتجة بعد الترسيب عند pH=12 وبإضافة تراكيز متساوية 0.5 مول/ ليتر من الكهرليتات. نلاحظ من الجدول (12), والشكل (4), أن عملية المعالجة كانت أكثر فعالية باستخدام كلوريد الصوديوم, وكلوريد الكالسيوم إذ بلغت نسبة الإزالة 35.53%, 39.98% لكل منهما, على الترتيب, بعد عملية المعالجة لمدة 4 ساعات, في حين لم تتجاوز هذه النسبة 19.1% باستخدام كبريتات الصوديوم. يعود سبب ازدياد نسبة الإزالة بوجود شوارد الكلور إلى تشكل شوارد الهيبوكلوريت التي تُعد من المؤكسدات القوية, إضافة إلى تشكل جذور الهيدروكسيل عند قيم pH مرتفعة [64]. بينما كانت جذور الهيدروكسيل الحرة هي الشوارد الفعّالة الوحيدة في عملية الإزالة بوجود كبريتات الصوديوم. وهذا يؤكد فعالية شوارد الكلور في الأكسدة الآنودية المباشرة وغير المباشرة.

الجدول (12): قيم COD كل من العينات الأصل , والعينات المعالجة بالأكسدة الآنودية لمدة 4 ساعات عند pH=12, باستخدام أنواع مختلفة من الكهرليتات			
نوع الكهرليت	COD_1 (ppm)	COD_3 (ppm)	نسبة الإزالة %
NaCl	106560	68698	35.53
$CaCl_2$	98440	59080	39.98
Na_2SO_4	97395	78800	19.1

COD_1 للمياه قبل المعالجة.

COD_3 للمياه بعد المعالجة بالأكسدة الآنودية لمدة 4 ساعات بوجود كهرليت بتركيز 0.5 مول/ليتر



H. الشكل (4): نسبة انخفاض COD المياه المعالجة بالأكسدة الآنودية بدلالة زمن المعالجة باستخدام أنواع مختلفة من الكهرليتات بثبات تركيزها

I. 4.2.6.IV. تأثير تركيز الكهرليت على عملية المعالجة بالأكسدة الآنودية:

تم دراسة تأثير تركيز كهرليت كلوريد الصوديوم على عملية المعالجة بالأكسدة الآنودية, بمعالجة خمس عينات رشاحة الناتجة عن ترسيب خمس عينات مياه نقع باستخدام أكسيد الكالسيوم عند قيم pH=12, ومتباينة في التركيز الابتدائي للكهرليت 0.03, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, مول/ ليتر, وبتطبيق تيار بكثافة ثابتة $30\ A.m^{-2}$ لمدة 4 ساعات, عند درجة حرارة الغرفة.

نلاحظ من النتائج الجدول (13), أن نسبة الإزالة عند تراكيز منخفضة من الكهرليت أي 0.03, و0.1, و0.2 مول/ ليتر, تكون متقاربة حيث لم تتجاوز هذه النسبة 23.75%. وبزيادة تركيز الكهرليت إلى 0.5, و1.0 مول/ ليتر يلاحظ ازدياد بنسبة إزالة COD إلى 35.5% و38.4% على الترتيب.

الجدول (13): قيم COD العينات الأصل, والعينات المعالجة بالترسيب عند pH=12, والعينات المعالجة بالأكسدة الآنودية لمدة 4 ساعات, عند تراكيز مختلفة للكهرليت

تركيز الكهرليت C_{NaCl} مول/ ليتر	COD_1 (ppm)	COD_2 (ppm)	نسبة الإزالة %	COD_3 (ppm)	نسبة الإزالة %
0.03	104000	82000	21.15	80200	22.88
0.1	98774	79000	20.02	75520	23.54
0.2	102720	81000	21.14	78320	23.75
0.5	106560	80040	24.89	68698	35.53
1	102080	79800	21.83	62800	38.48

COD_1 للمياه قبل المعالجة, COD_2 للمياه بعد المعالجة بالترسيب الكيميائي بواسطة CaO
COD_3 للمياه بعد المعالجة بالأكسدة الآنودية لمدة 4 hours بوجود NaCl بتراكيز مختلفة.

J. 5.2.6.IV. تأثير كثافة التيار على عملية المعالجة بالأكسدة الآنودية:

تم دراسة تأثير كثافة التيار على عملية المعالجة بالأكسدة الآنودية, عند القيم 15, 20, 30, 40 أمبير/ م^2 والموافقة لشدة التيار 0.75, 1.0, 1.5, 2.0 أمبير, على الترتيب. وذلك بمعالجة أربع عينات رشاحة الناتجة عن الترسيب بأكسيد الكالسيوم عند قيم pH=12, وبوجود تراكيز متساوية من كلوريد الصوديوم 0.5 مول/ ليتر, لمدة 4 ساعات عند درجة حرارة الغرفة.

توضح النتائج, الجدول (14), أن نسبة الإزالة تزداد بازدياد كثافة التيار مع انخفاض مستمر لقيم COD, حيث نلاحظ أن نسبة انخفاض قيم COD لا تتجاوز 20% عند كثافتي التيار 15, 20 أمبير/ م^2, بينما تصل إلى أكثر من 30% عند كثافتي التيار 30, 40 أمبير/م^2.

كثافة التيار $A.m^{-2}$	شدة التيار i (A)	COD_1 (ppm)	COD_2 (ppm)	نسبة الإزالة %	COD_3 (ppm)	نسبة الإزالة %
الجدول (14): قيم COD العينات الأصل , والعينات المعالجة بالترسيب عند pH=12, والعينات المعالجة **بالأكسدة الآنودية** لمدة 4 ساعات, عند قيم مختلفة لكثافة التيار						
15	0.75	98440	79840	18.89	79520	19.22
20	1	98600	80040	18.82	78200	20.69
30	1.5	106560	80040	24.89	66800	37.31
40	2	102720	78628	23.45	68698	33.12

COD_1 للمياه قبل المعالجة

COD_2 للمياه بعد المعالجة بالترسيب الكيميائي بواسطة CaO

COD_3 للمياه بعد المعالجة بالأكسدة الآنودية لمدة 4 ساعات بوجود NaCl بتركيز 0.5 مول/ليتر

IV.7. **المعالجة المدمجة**: **The Combined Method**

تتضمن هذه المعالجة دمج طريقة الترسيب مع المعالجة بالأكسدة الآنودية والمتبوعة بمرحلة ثالثة وهي المعالجة الالكتروكيميائية بوجود الفحم الفعّال. حيث تم دراسة تأثير تغير كل من pH الوسط, درجة حرارة العينة, تركيز الكهرليت, نوع الكهرليت, كثافة التيار, سرعة التحريك, على عملية المعالجة المدمجة. أما في المرحلة النهائية فتم دراسة تأثير تغير كمية المادة الدامصة على عملية المعالجة المدمجة مع زمن المعالجة.

IV.7.1. تأثير pH الوسط على عملية المعالجة المدمجة:

تم دراسة تأثير قيمة pH الوسط على عملية المعُالجة المدمجة بمراحلها الثلاث, حيث تم ترسيب ست عينات من مياه النقع, عند قيم pH ابتدائية مختلفة وهي 5.1, 6.0, 7.0, 8.0, 10.0, 12.0, وإضافة كلوريد الصوديوم بتركيز 0.5 مول/ ليتر في المرحلة الثانية إلى الرشاحة الناتجة, ومن ثم تطبيق تيار بكثافة ثابتة $30A.m^{-2}$ لمدة 4 ساعات. وفي المرحلة الثالثة تم إضافة 50 غ من حبيبات الفحم الفعّال ضمن الخلية الالكتروكيميائية, وتطبيق تيار بشدة ثابتة $30A.m^{-2}$ لمدة 16 ساعة.

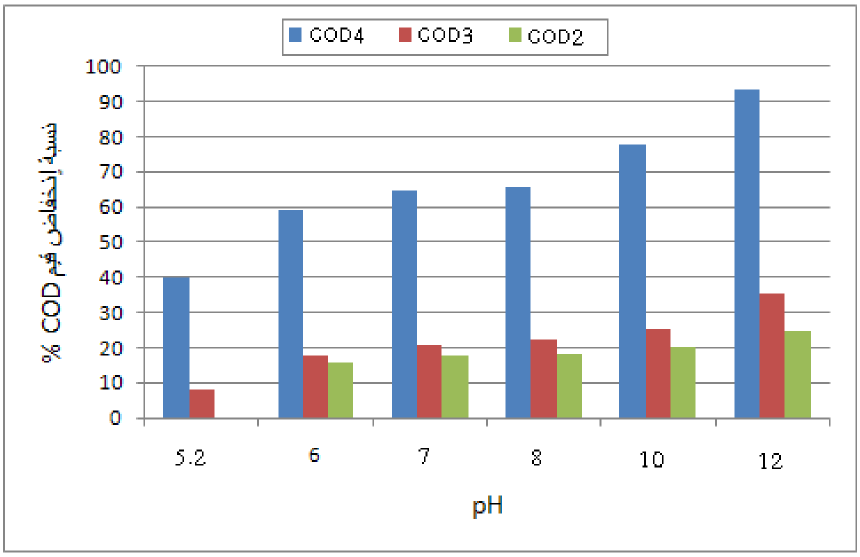
تُبين النتائج, الجدول (15), والشكل (5), قيم COD العينات قبل عملية المعالجة وبعد المعالجة المدمجة بمراحلها الثلاث. حيث نلاحظ أنه عند ضبط قيمة pH=12 نحصل عند نهاية المعالجة المدمجة بمراحلها الثلاث على أفضل النتائج وبنسبة إزالة أعظمية تجاوزت 93%. بينما انخفضت نسبة إزالة COD الكلية بانخفاض قيمة pH الترسيب, والتي تصل إلى نسبة 40% عند

قيمة pH=5.2. وبرسم العلاقة بين نسبة انخفاض قيم COD وتغير قيم pH عند مراحل المعالجة الثلاث يلاحظ أن قيمة pH=12 هي المثالية لإجراء عملية المعالجة, أي أن المعالجة المدمجة في الوسط القلوي أفضل منها في الوسط المعتدل أو الحمضي.

الجدول (15): قيم COD العينات قبل المعالجة, وبعد عملية المعالجة المدمجة بمراحلها الثلاث عند قيم pH مختلفة

PH	COD_1 (ppm)	المرحلة الأولى		المرحلة الثانية		المرحلة الثالثة	
		COD_2 (ppm)	نسبة الإزالة %	COD_3 (ppm)	نسبة الإزالة %	COD_4 (ppm)	نسبة الإزالة %
5.2	104400	بدون ترسيب	-	96000	8.05	62400	40.23
6.0	102000	86000	15.69	84000	17.65	42000	58.82
7.0	98600	81000	17.85	78200	20.69	35000	64.50
8.0	98774	80628	18.37	76994	22.05	33800	65.78
10.0	98440	78400	20.36	73600	25.23	22000	77.65
12.0	106560	80040	24.89	68698	35.53	6832	93.59

COD_1 للمياه قبل المعالجة, COD_2 للمياه بعد المعالجة بالترسيب الكيميائي بواسطة CaO
COD_3 للمياه بعد المعالجة بالأكسدة الآنودية لمدة 4 ساعات بوجود NaCl بتركيز 0.5 مول/ ليتر
COD_4 للمياه بعد المعالجة بالمعالجة الالكتروكيميائية بوجود حبيبات الفحم الفعال لمدة 16 ساعة



الشكل (5): يوضح نسبة إزالة COD العينات بعد كل مرحلة من مراحل المعالجة المدمجة: ■ بعد الترسيب, ■ بعد الأكسدة الآنودية, ■ بعد المعالجة الالكتروكيميائية بوجود الفحم, بدلالة pH الوسط

IV.2.7. تأثير درجة حرارة العينة على عملية المعالجة المدمجة:

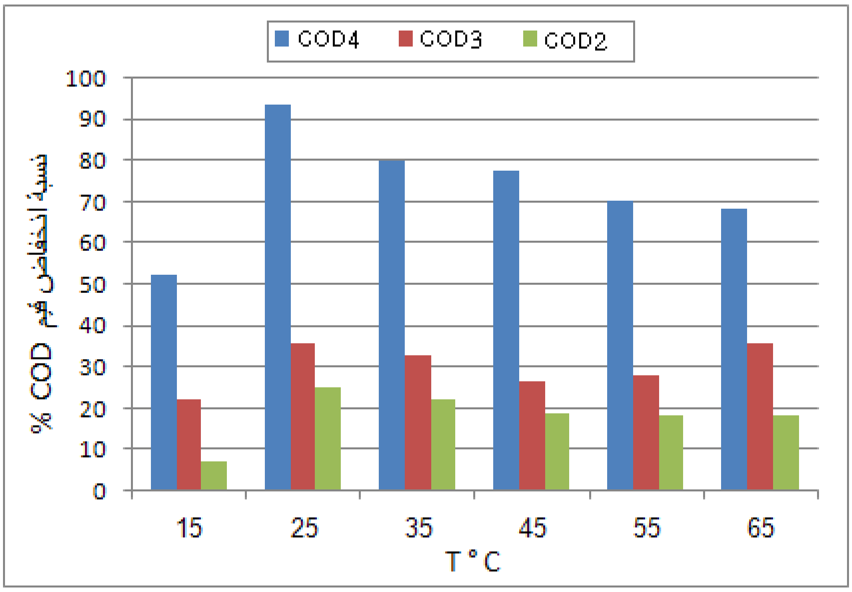
تم دراسة تأثير درجة الحرارة في أثناء المعُالجة الكلية في مراحلها الثلاث, بإجراء ست تجارب عند درجات حرارة مختلفة 15°, 25°, 35°, 45°, 55°, 65°م, وذلك بأخذ ست عينات من مياه النقع, تمت معالجة كل منها بشكل منفصل وفق المراحل الثلاثة السابقة, وعند درجة الحرارة المدروسة. حيث تم الترسيب في المرحلة الأولى عند pH=12, وفي المرحلة الثانية تم إضافة كلوريد الصوديوم بكمية مناسبة ليصبح التركيز 0.5 مول/ ليتر, وبتطبيق تيار بكثافة ثابتة $30A.m^{-2}$ لمدة 4 ساعات, أما المرحلة الثالثة فتم إضافة 50 غ من حبيبات الفحم الفعّال والتحطيم لمدة 16 ساعة.

وبقياس قيم متطلب الأكسجين الكيميائي COD بعد كل مرحلة يلاحظ من الجدول (16), والشكل (6), أنه باختلاف درجة الحرارة عن 25° م تتناقص نسبة إزالة COD النهاية.

الجدول (16): قيم COD العينات قبل المعالجة, وبعد عملية المعالجة المدمجة بمراحلها الثلاث عند درجات حرارة مختلفة

T °C	COD_1 (ppm)	المرحلة الأولى		المرحلة الثانية		المرحلة الثالثة	
		COD_2 (ppm)	نسبة الإزالة %	COD_3 (ppm)	نسبة الإزالة %	COD_4 (ppm)	نسبة الإزالة %
15	106560	99036	7.061	83180	21.94	50680	52.44
25		80040	24.887	68698	35.53	6832	93.59
35		82800	22.297	71520	32.88	21560	79.77
45		86400	18.919	78200	26.61	24120	77.36
55		86960	18.393	76994	27.75	31480	70.46
65		87000	18.356	68698	35.53	33914	68.17

COD_1 للمياه قبل المعالجة, COD_2 للمياه بعد المعالجة بالترسيب الكيميائي بواسطة CaO
COD_3 للمياه بعد المعالجة بالأكسدة الآنودية لمدة 4 ساعات بوجود NaCl بتركيز 0.5 مول/ ليتر
COD_4 للمياه بعد المعالجة بالمعالجة الالكتروكيميائية بوجود حبيبات الفحم الفعال لمدة 16 ساعة



الشكل (6): نسبة إزالة COD العينات بعد كل مرحلة من مراحل المعالجة المدمجة: ■ بعد الترسيب, ■ بعد الأكسدة الآنودية, ■ بعد المعالجة الالكتروكيميائية بوجود الفحم, بدلالة درجة الحرارة

3.7.IV. تأثير تركيز الكهرليت على عملية المعالجة المدمجة:

تم دراسة تأثير تركيز الكهرليت على عملية المعُالجة الكلية, بمعالجة خمس عينات متباينة في تركيز الكهرليت عند 0.03, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 مول/ ليتر. بتثبيت قيمة pH=12 في المرحلة الأولى, وبتطبيق تيار بكثافة ثابتة $30\ A.m^{-2}$ لمدة 4 ساعات في المرحلة الثانية, وبإضافة 50 غ من حبيبات الفحم الفعّال والتحطيم لمدة 16 ساعة في المرحلة الثالثة تمت المعالجة للمراحل الثلاث عند درجة الحرارة 25° م.

بقياس قيم متطلب الأكسجين الكيميائي COD بعد كل مرحلة نلاحظ من الجدول (17), والشكل (7), أن نسبة الإزالة تكون متقاربة عند التراكيز المنخفضة وتزداد بازدياد تركيز الكهرليت. حيث وجد أن نسبة الإزالة في المرحلة النهائية تصل إلى 52.85, 53.25, 57.94, 93.59, 94.43% عند التراكيز 0.03, 0.1, 0.2, 0.5, 1 مول/ ليتر, على الترتيب. ويلاحظ أيضاً أن ازدياد تركيز الكهرليت إلى قيم أعلى من 0.5 مول/ ليتر لا يُظهر أيّة فعالية إضافية حيث تكون الزيادة بنسبة إزالة COD طفيفة.

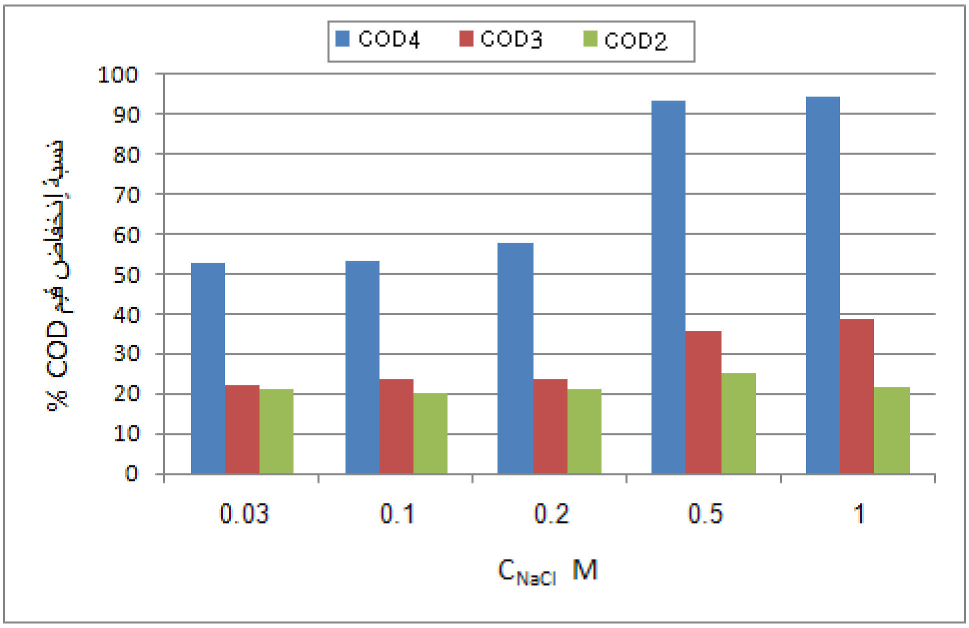
الجدول (17): قيم COD العينات قبل المعالجة, وبعد عملية المعالجة المدمجة بمراحلها الثلاث عند تراكيز مختلفة للكهرليت

C_{NaCl} $mol.l^{-1}$	COD_1 (ppm)	COD_2 (ppm)	نسبة الإزالة %	COD_3 (ppm)	نسبة الإزالة %	COD_4 (ppm)	نسبة الإزالة %
0.03	104000	82000	21.15	80200	22.88	49040	52.85
0.1	98774	79000	20.02	75520	23.54	46180	53.25
0.2	102720	81000	21.14	78320	23.75	43200	57.94
0.5	106560	80040	24.89	68698	35.53	6832	**93.59**
1	102080	79800	21.83	62800	38.48	5120	**94.98**

COD_1 للمياه قبل المعالجة, COD_2 للمياه بعد المعالجة بالترسيب الكيميائي بواسطة CaO عند pH=12

COD_3 للمياه بعد المعالجة بالأكسدة الآنودية لمدة 4 ساعات.

COD_4 للمياه بعد المعالجة بالمعالجة الالكتروكيميائية بوجود حبيبات الفحم الفعال لمدة 16 ساعة



الشكل (7): يوضح نسبة إزالة COD بعد كل مرحلة من مراحل المعالجة المدمجة: ■ بعد الترسيب, ■ بعد الأكسدة الآنودية, ■ بعد المعالجة الالكتروكيميائية بوجود الفحم, بدلالة تركيز الكهرليت

4.7.IV. تأثير نوع الكهرليت على عملية المعالجة المدمجة:

من أجل التعرف على مدى تأثير الشوارد المضافة في مرحلة التحطيم الأولى على عملية المعالجة الكلية, تم دراسة تأثير مجموعة من الكهرليتات, وكل على حدى, بمعالجة ثلاث عينات بإضافة كلٍ من كلوريد الصوديوم, كلوريد الكالسيوم, وكبريتات الصوديوم, وعند تراكيز متساوية 0.5 مول/ ليتر. تم في هذه التجارب تثبيت قيمة pH المحلول في المرحلة الأولى عند القيمة 12, وطبق تيار بكثافة ثابتة $30\ A.m^{-2}$ لمدة 4 ساعات في المرحلة الثانية, وبإضافة 50 غ من حبيبات الفحم الفعّال والتحطيم لمدة 16 ساعة في المرحلة الثالثة. تمت المعالجة للمراحل الثلاث عند درجة الحرارة 25° م.

وبقياس قيم متطلب الأكسجين الكيميائي COD بعد كل مرحلة نلاحظ من الجدول (18), والشكل (8), أن عملية التحطيم كانت أكثر فعالية باستخدام كلوريد الصوديوم, وكلوريد الكالسيوم إذ بلغت نسبة الإزالة 93%, 94% لكل منهما, على الترتيب, بعد انتهاء المعالجة بينما لم تتجاوز هذه النسبة 35% باستخدام كبريتات الصوديوم. ومن ناحية أخرى نلاحظ أن عملية المعالجة باستخدام الأملاح الحاوية على الكلوريد (كلوريد الكالسيوم, كلوريد الصوديوم) تتجاوز فيها قيم انخفاض COD النسبة 90%, بينما عند استخدام كبريتات الصوديوم لم تتجاوز ثلث القيمة السابقة. ويعود سبب ذلك إلى مساهمة شوارد الهيبوكلوريت, إضافةً إلى جذور الهيدروكسيل في عملية التحطيم. بينما كانت جذور الهيدروكسيل الحرة هي الشوارد الفعالة الوحيدة في عملية التحطيم بوجود كبريتات الصوديوم. وهذا يؤكد فعالية شوارد الكلور في الأكسدة الآنودية [64].

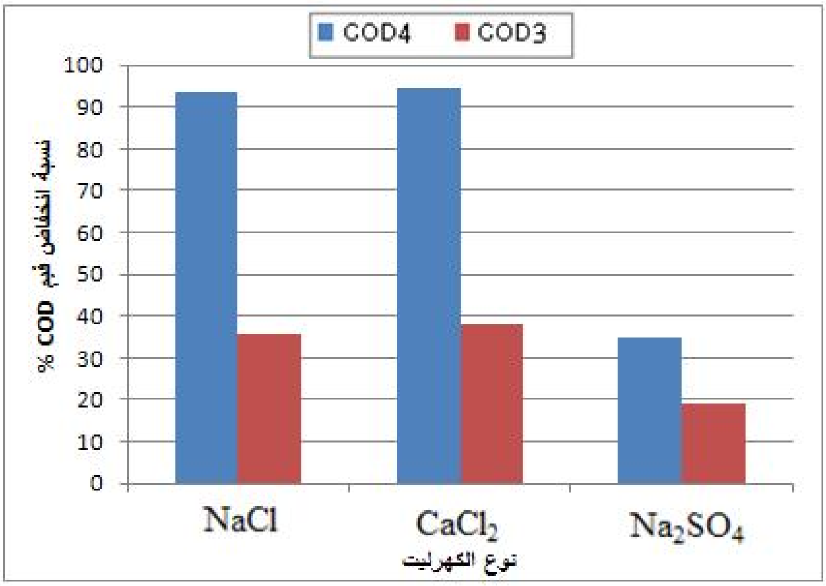
الجدول (18): قيم COD العينات قبل المعالجة, وبعد عملية المعالجة المدمجة بمراحلها الثلاث باستخدام أنواع مختلفة من الكهرليتات

نوع الكهرليت	COD_1 (ppm)	COD_3 (ppm)	نسبة الإزالة %	COD_4 (ppm)	نسبة الإزالة %
NaCl	106560	68698	35.53	6832	**93.59**
$CaCl_2$	98440	61080	37.95	5200	**94.72**
Na_2SO_4	97395	92800	4.72	63698	34.61

COD_1 للمياه قبل المعالجة.

COD_3 للمياه بعد المعالجة بالأكسدة الآنودية لمدة 4 ساعات بوجود كهرليت بتركيز 0.5 مول/ليتر

COD_4 للمياه بعد المعالجة بالمعالجة الالكتروكيميائية بوجود حبيبات الفحم الفعال لمدة 16 ساعة



الشكل (8): يوضح نسبة إزالة COD ■ بعد الأكسدة الآنودية, ■ بعد المعالجة الالكتروكيميائية بوجود الفحم, بدلالة نوع الكهرليت

5.7.IV. تأثير كثافة التيار على عملية المعالجة المدمجة:

تم دراسة تأثير كثافة التيار عند القيم $15, 20, 30, 40\ A.m^{-2}$ على عملية المعُالجة المدمجة, وذلك بتثبيت قيمة pH=12 في المرحلة الأولى من مراحل المعالجة, والتحطيم بوجود تراكيز متساوية من كلوريد الصوديوم 0.5 مول/ ليتر لمدة 4 ساعات في المرحلة الثانية, وبإضافة 50 غ من حبيبات الفحم الفعّال والتحطيم لمدة 16 ساعة في المرحلة الثالثة.

بقياس قيم متطلب الأكسجين الكيميائي COD بعد كل مرحلة من المراحل السابقة, الجدول (19), والشكل (9), نلاحظ أن نسبة الإزالة تزداد بازدياد كثافة التيار, حيث نلاحظ أن نسبة انخفاض قيم COD تصل إلى 59.85% عند كثافة التيار $15\ A.m^{-2}$, وتزداد لتصل 73.43% عند كثافة التيار $20\ A.m^{-2}$ وإلى أكثر من 93% عند كثافتي التيار $30\ A.m^{-2}$, $40\ A.m^{-2}$.

الجدول (19): قيم COD العينات قبل المعالجة, وبعد عملية المعالجة المدمجة بمراحلها الثلاث عند قيم مختلفة لكثافة التيار

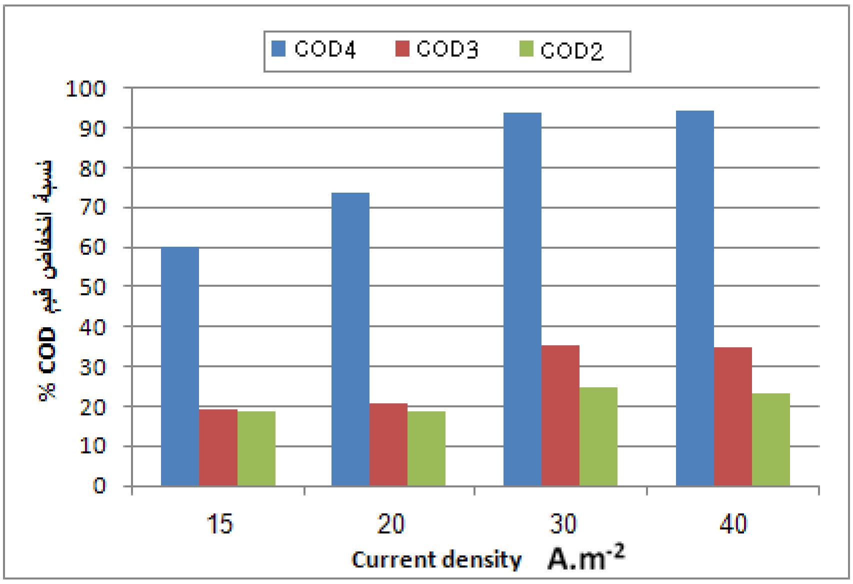
كثافة التيار $A.m^{-2}$	شدة التيار i (A)	COD_1 (ppm)	COD_2 (ppm)	نسبة الإزالة %	COD_3 (ppm)	نسبة الإزالة %	COD_4 (ppm)	نسبة الإزالة %
15	0.75	98440	79840	18.89	79520	19.22	39520	59.85
20	1	98600	80040	18.82	78200	20.69	26200	73.43
30	1.5	106560	80040	24.89	66800	34.97	6832	**93.59**
40	2	102720	78628	23.45	68698	35.53	5760	**94.39**

COD_1 للمياه قبل المعالجة.

COD_2 للمياه بعد المعالجة بالترسيب الكيميائي بواسطة CaO

COD_3 للمياه بعد المعالجة بالأكسدة الآنودية لمدة 4 ساعات بوجود NaCl بتركيز 0.5 مول/ليتر

COD_4 للمياه بعد المعالجة بالمعالجة الالكتروكيميائية بوجود حبيبات الفحم الفعال لمدة 16 ساعة



الشكل (9): يوضح نسبة إزالة COD بعد كل مرحلة من مراحل المعالجة المدمجة: ■ بعد الترسيب, ■ بعد الأكسدة الآنودية, ■ بعد المعالجة الالكتروكيميائية بوجود الفحم, بدلالة كثافة التيار

6.7.IV. تأثير كمية الفحم الفعّال في المرحلة النهائية من عملية المعالجة المدمجة:

تم دراسة تأثير كمية الفحم الفعال المضافة خلال المرحلة الأخيرة على عملية المعُالجة الكلية, وذلك بمعالجة أربع عينات بتطبيق الشروط نفسها, وذلك بترسيب العينة في المرحلة

الأولى عند pH=12, ومن ثم الأكسدة الآنودية للرشاحة بوجود 0.5 مول/ ليتر من NaCl ككهرليت, وتطبيق تيار بكثافة ثابتة $30A.m^{-2}$ لمدة 4 ساعات, أما المرحلة الثالثة فتمت المعالجة بإضافة كميات مختلفة من حبيبات الفحم الفعّال وهي 25, 50, 75, 100 غ, وبالتحطيم لمدة 16 ساعة.

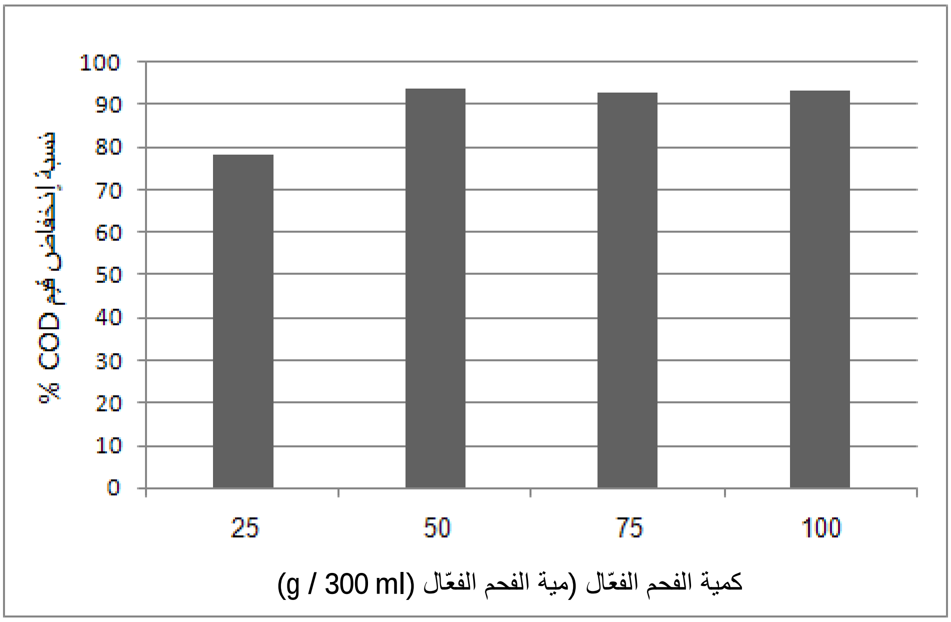
وبقياس قيم متطلب الأكسجين الكيميائي COD للعينات في المراحل الثلاث الجدول (20), والشكل (10), نلاحظ أن نسبة الإزالة تصل إلى 78.43% بإضافة 25 غ من الفحم بينما تصل نسبة الإزالة إلى 93% عند إضافة 50 غ لتثبت تقريباً عند هذه القيمة مع زيادة كمية الفحم إلى 75, و100 غ.

الجدول (20): قيم COD العينات قبل المعالجة, وبعد عملية المعالجة المدمجة بمراحلها الثلاث وذلك بإضافة كميات مختلفة من حبيبات الفحم الفعال

كمية الفحم g / 300ml	COD_1 (ppm)	COD_4 (ppm)	نسبة الإزالة %
25	120000	25880	78.43
50	106560	6832	**93.59**
75	99360	7008	**92.95**
100	99360	6500	**93.46**

COD_1 للمياه قبل المعالجة.

COD_4 للمياه بعد المعالجة بالمعالجةالالكتروكيميائية بوجود حبيبات الفحم الفعّال لمدة 16 ساعة.



الشكل (10): يوضح نسبة إزالة COD العينات بعد المعالجة المدمجة بدلالة كمية الفحم الفعال

7.7.IV. تأثير زمن الأكسدة الآنودية على عملية المعالجة المدمجة:

تم دراسة تأثير إطالة زمن المعالجة بالأكسدة الآنودية خلال المرحلة الثانية على عملية المعُالجة الكلية, وذلك بمعالجة عينة مياه نقع بعد ترسيبها في المرحلة الأولى عند pH=12, وبإضافة NaCl بتركيز 0.5 مول/ ليتر, وتطبيق تيار بكثافة ثابتة $30\ A.m^{-2}$ مع التحريك خلال المرحلة الثانية ولكن عند أزمنة مختلفة وهي 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 8.0, 16.0 ساعة. أما المرحلة الثالثة فتمت على ماهي عليه وذلك بإضافة 50 غ من حبيبات الفحم الفعّال والمعالجة الكتروكيميائياً لمدة 16 ساعة.

توضح النتائج قياس قيم متطلب الأكسجين الكيميائي COD الجدول (21), والشكل (11), أن نسبة الإزالة الكلية تزداد بازدياد زمن المعالجة بالأكسدة الآنودية, حيث تصل نسبة إزالة COD إلى قيمة عظمى 93.59% بعد مرور 4 ساعات. كما أنه بإطالة زمن المعالجة بالأكسدة الآنودية إلى فترة زمنية أطول لا يُلاحظ أية منفعة تُذكر.

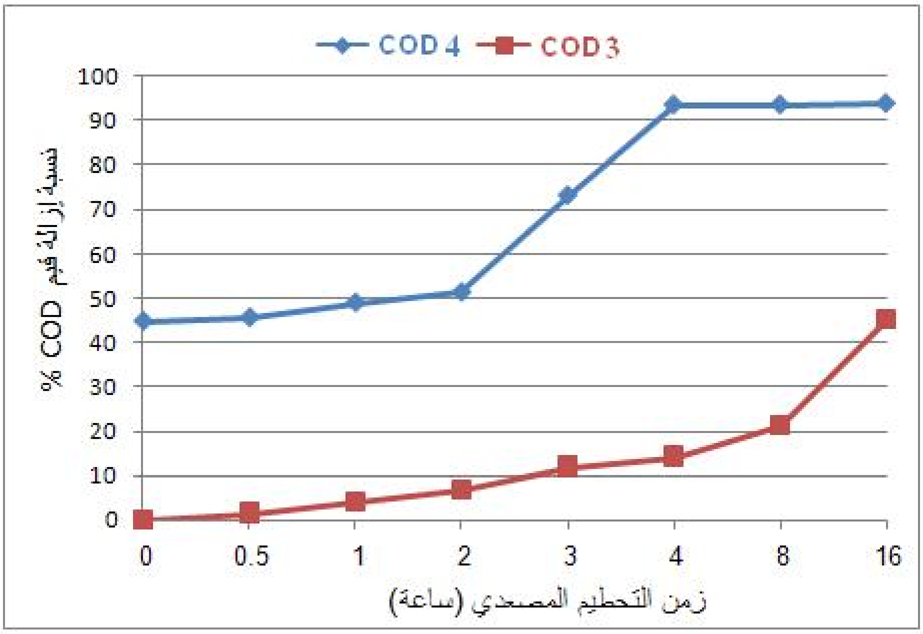
الجدول (21): نتائج تغير قيم COD 3 لمرحلة المعالجة بالأكسدة الآنودية بغياب الفحم وتغير قيم COD 4 لمرحلة المعالجة الالكتروكيميائية بوجود الفحم لمدة 16 ساعة ونسبة الإزالة لها, بدلالة زمن المعالجة بالأكسدة الآنودية خلال المرحلة الثانية

t (hours)	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	8.0	16.0
COD_3 ppm	80040	78800	76760	74608	70560	68698	63000	44000
نسبة الإزالة %	-	1.55	4.10	6.79	11.84	14.17	21.29	45.03
COD_4 ppm	58882	58000	54400	51876	28560	6832	6808	6500
نسبة الإزالة الكلية %	44.74	45.57	48.95	51.32	73.20	**93.59**	**93.61**	**93.90**

COD_3 للمياه بعد المعالجة بالأكسدة الآنودية بوجود NaCl بتركيز 0.5 مول/ ليتر بدلالة الزمن.

COD_4 للمياه بعد المعالجة الالكتروكيميائية بوجود حبيبات الفحم الفعّال لمدة 16 ساعة.

علماً أن قيمة COD للمياه الخام قبل المعالجة هي 106560 ppm.



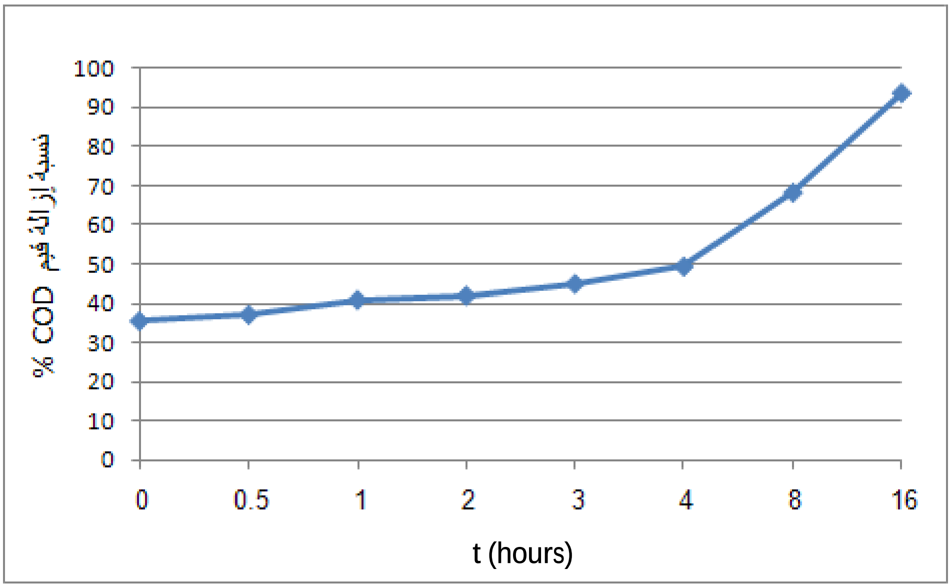
الشكل (11): يوضح نسبة إزالة COD العينات (■) بعد المرحلة الثانية بالأكسدة الآنودية, (◆) بعد المرحلة الثالثة بالمعالجة الالكتروكيميائية لمدة 16 ساعة, بدلالة زمن المعالجة خلال المرحلة الثانية

IV.8.7. تأثير زمن المعالجة الالكتروكيميائية بوجود الفحم الفعّال على عملية المعالجة المدمجة:

تم دراسة تأثير إطالة زمن المعالجة الالكتروكيميائية بوجود الفحم الفعّال. حيث تم في المرحلة الأولى الترسيب عند pH=12, وفي المرحلة الثانية المعالجة بالأكسدة الآنودية بوجود 0.5 مول/ ليتر من كلوريد الصوديوم, ولمدة 4 ساعات, وبتطبيق تيار بكثافة ثابتة $30\ A.m^{-2}$. أما في المرحلة الثالثة فقد تم إضافة 50 غ من حبيبات الفحم الفعّال والمعالجة الالكتروكيميائية لفترات زمنية مختلفة وهي 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 8.0, 16.0 ساعة.

توضح النتائج قياس قيم متطلب الأكسجين الكيميائي COD في الجدول (22), والشكل (12), أن نسبة الإزالة تزداد بازدياد زمن المعالجة بدمج المعالجة الالكتروكيميائية مع الادمصاص. وتصل إلى قيمة عظمى 93.59% بعد مرور 16 ساعة.

الجدول (22): تغير قيم COD 4 لمرحلة المعالجة الالكتروكيميائية بوجود حبيبات الفحم الفعّال ونسبة الإزالة لها, بدلالة زمن المعالجة الالكتروكيميائية في المرحلة الثالثة								
t (hours)	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	8.0	16.0
COD 4	68698	66960	63000	61876	58698	54000	33914	6832
نسبة الإزالة الكلية %	35.53	37.16	40.88	41.93	44.92	49.32	68.17	**93.59**



الشكل (12): يوضح نسبة إزالة COD بعد المعالجة الالكتروكيميائية بوجود حبيبات الفحم الفعال بدلالة زمن المعالجة الالكتروكيميائية خلال المرحلة الثالثة

IV.7.9. تأثير سرعة التحريك على عملية المعالجة المدمجة:

تم دراسة تأثير سرعة التحريك المطبقة خلال المرحلة الثانية أي في أثناء مرحلة المعالجة بالأكسدة الآنودية على عملية المعُالجة المدمجة, وذلك بمعالجة أربع عينات بتطبيق نفس الشروط, وذلك بترسيب العينة في المرحلة الأولى عند pH=12, ومن ثم الأكسدة الآنودية للرشاحة بوجود 0.5 مول/ ليتر من NaCl ككهرليت, وبتطبيق تيار بكثافة ثابتة 30 $A.m^{-2}$ لمدة 4 ساعات, لكن من غير تحريك, أو مع التحريك عند 200, 400, 600 دورة/ دقيقة. أما المرحلة الثالثة فتمت بإضافة 50 غ من حبيبات الفحم الفعّال والمعالجة الالكتروكيميائية لمدة 16 ساعة.

نلاحظ من الجدول (23), والشكل (13), أن نسبة الإزالة تزداد بازدياد سرعة التحريك بشكل ملحوظ لتصل إلى 93.59%, و94.38% عند سرعة التحريك 400, 600 دورة/ دقيقة على الترتيب. وبالتالي تعتبر عملية التحريك شرط ضروري لنجاح عملية الأكسدة الآنودية

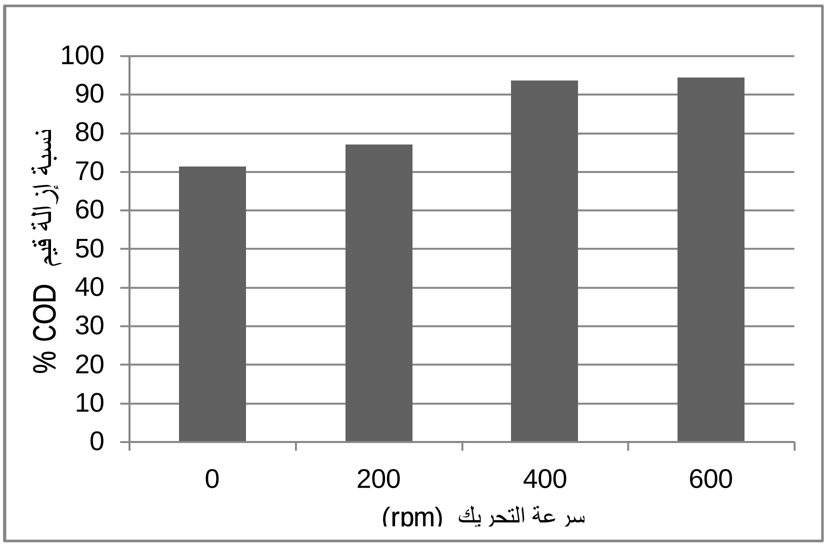
ولإتمام عملية المعالجة بالشكل الأمثل. من الممكن أن يعود سبب هذا التأثير إلى أن عملية التحريك تخفف من تراكم المركبات المتأكسدة على سطح المساري, بالإضافة إلى مساهمتها في زيادة انتشار المواد نحو المسرى.

الجدول (23): قيم COD العينات قبل المعالجة, وبعد المعالجة المدمجة وفق المراحل الثلاث, ونسبة الإزالة لها عند سرعات تحريك مختلفة

سرعة التحريك rpm	COD_1 (ppm)	COD_4 (ppm)	نسبة الإزالة %
0	99960	28560	71.43
200	107520	24700	77.03
400	106560	6832	**93.59**
600	123760	6960	**94.38**

COD_1 للمياه قبل المعالجة.

COD_4 للمياه بعد المعالجة بالمعالجة الالكتروكيميائية بوجود حبيبات الفحم الفعّال لمدة 16 ساعة.



الشكل (13): يوضح نسبة إزالة COD العينات بعد المعالجة المدمجة بدلالة سرعة التحريك خلال المرحلة الثانية أي المعالجة بالأكسدة الآنودية

IV.8. الشروط المثلى للمعالجة المدمجة:

K. IV.8.1. المرحلة الأولى: المُعالجة الكيميائية بالترسيب:

تمت المُعالجة بالترسيب الكيميائي على عينة ماء نقع حجمها 500 مل, بإضافة الكلس الحي لضبط قيمة pH العينة لتساوي pH=12, وبتحديد مواصفات كل من الرشاحة والعينة الأصل (pH=5.21), نلاحظ من الجدول (24), أن المعالجة بالترسيب الكيميائي بالكلس الحي عند pH=12, أدت إلى انخفاض في قيمة كل من COD المياه بنسبة 24.89%, وقيمة BOD_5 بنسبة 1.88%, وترسب حوالي 37% من البروتين الموجود في ماء النقع, و59% من الفوسفور, و57% من السكاكر المختزلة, بالإضافة إلى زوال حمض اللكتيك بالكامل.

الجدول (24): مواصفات المياه المعالجة بالترسيب عند pH=12 ومقارنتها مع العينة الأصل

المكونات		العينة الأصل	المياه المعالجة بالترسيب	نسبة الانخفاض %
السكاكر المختزلة	(% وزناً)	2.5	1.077	57
حمض اللكتيك	(% وزناً)	1.568	لا يوجد	100
بروتين	(% وزناً)	2.875	1.8125	37
فوسفور	(% وزناً)	0.27	0.11	59
COD	(ppm)	106560	80040	24.89
BOD_5	(ppm)	11670	11450	1.88
pH		5.21	12	-

وبتحديد مواصفات الراسب الناتج عن عملية الترسيب عند pH=12, وذلك بتحديد كلٍ من الفوسفور, والكالسيوم, والمغنيزيوم, والبروتين, والكبريت, والرماد (نسبة العناصر المعدنية) الجدول (25), نلاحظ أن هذا الراسب يمكن أن يكون مفيداً للتربة كسماد, بسبب احتوائه على كمية كبيرة من المادة العضوية التي تُزيد من خصوبة التربة, ولاحتوائه على نسبة كبيرة من الأملاح المعدنية القلوية التي تخفّض من معدل حموضة التربة. والتي تكون مفيدة للنباتات من الناحية الغذائية.

الجدول (25): مواصفات الراسب الناتج من عملية الترسيب عند pH=12	
المكونات	وزن المادة الجافة (% وزناً)
فوسفور كلي	10 - 17
كالسيوم	10 - 14
بروتين	9 - 24
مغنيزيوم	2.5 - 3.5
كبريت	0.66 - 1.6
الرماد (نسبة العناصر المعدنية)	53.86

IV.2.8. المرحلة الثانية: المُعالجة الالكتروكيميائية بالأكسدة الآنودية:

تمت المعالجة الالكتروكيميائية بالأكسدة الآنودية كمرحلة لاحقة بعد عملية المعالجة بالترسيب بالكلس الحي. وذلك بأخذ الرشاحة الناتجة عن الترسيب عند pH=12 ومُعالجتها بالأكسدة الآنودية, وذلك بإمرار تيار بكثافة ثابتة $30\ A.m^{-2}$ لمدة 4 ساعات, وبوجود كمية مناسبة 0.5 مول/ ليتر من كلوريد الصوديوم NaCl (كهرليت).

وبتحديد مواصفات الرشاحة بعد عملية المعالجة هذه ومقارنتها مع العينة الأصل (pH=5.21) الجدول (26), نلاحظ أن المعالجة بالأكسدة الآنودية عند الوسط pH=12, وضمن المدة المذكورة, أدت إلى انخفاض في قيم كل من COD المياه بنسبة 35.53%, و BOD_5 بنسبة 39.25%, والبروتين بنسبة 43.48%, والفوسفور بنسبة 96.67% والسكاكر المختزلة بنسبة 86.68%.

الجدول (26): مواصفات المياه المعالجة بالأكسدة الآنودية لمدة 4 ساعات بعد معالجتها بالترسيب بالكلس عند الوسط pH=12 ومقارنتها مع العينة الأصل			
المكونات	**العينة الأصل**	**المياه المعالجة بالأكسدة الآنودية**	**نسبة الانخفاض %**
السكاكر المختزلة (% وزناً)	2.5	0.333	86.68
حمض اللكتيك (% وزناً)	1.568	لا يوجد	100
بروتين (% وزناً)	2.875	1.625	43.48
فوسفور (% وزناً)	0.27	0.009	96.67
COD (ppm)	106560	68698	35.53
BOD5 (ppm)	11670	7089	39.25
pH	5.21	10.91	-

A. 3.8.IV. المرحلة الثالثة: المعالجة الالكتروكيميائية بوجود حبيبات الفحم الفعّال:

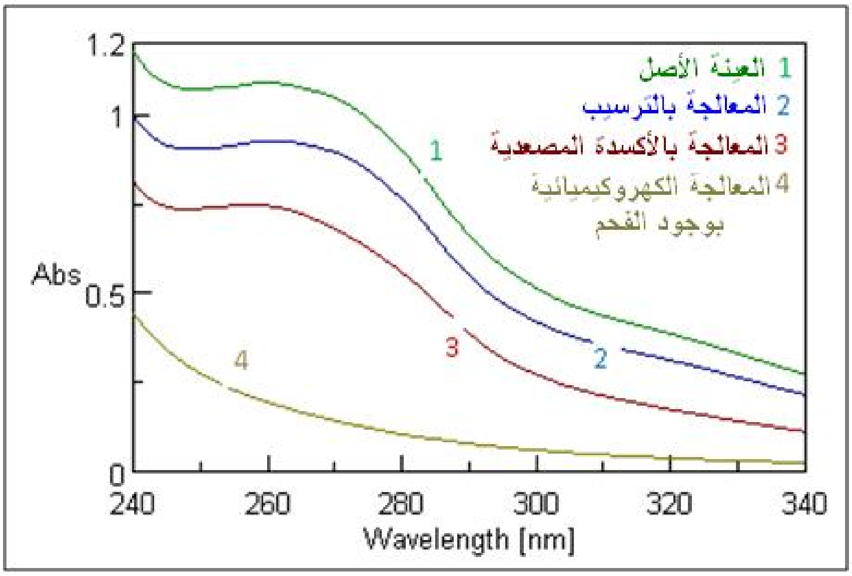
تمت هذه المعالجة كمرحلة لاحقة بعد عمليتي المعالجة بالترسيب وبالأكسدة الآنودية عند الشروط نفسها من حيث نوع المساري, البعد بين المساري, درجة الحرارة, كثافة التيار. ولكن لمدة 16 ساعة من غير تحريك, بإضافة 50 غ من حبيبات الفحم الفعّال.

وبتحديد مواصفات الرشاحة بعد عملية المعالجة هذه ومقارنتها مع العينة الأصل (pH=5.21) الجدول (27), نلاحظ أن إلحاق هذه المعالجة بعمليات الترسيب والأكسدة الآنودية عند pH=12 تعطي نسبة إزالة COD تصل إلى 93.59%, وانخفاض في قيم كل من BOD5 بنسبة 86.56%, والبروتين بنسبة 58.69%, والفوسفور بنسبة 97.8%, والسكاكر المختزلة بنسبة 100%.

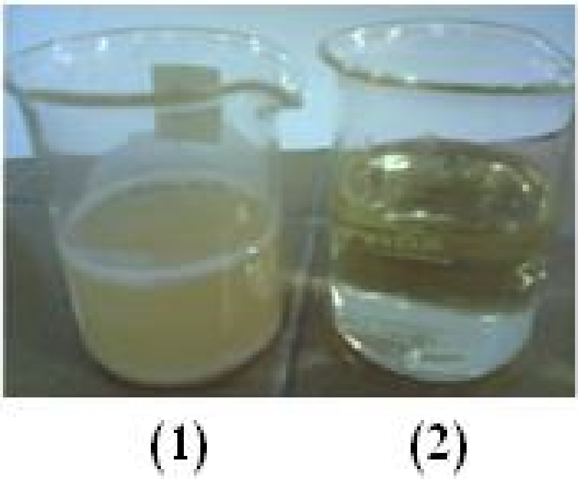
ونلاحظ من الشكل (14) طيف الامتصاص ما فوق البنفسجي للعينة الأصل, وللعينة المعالجة وفق الطريقة المدمجة بمراحلها الثلاث عند الشروط المثلى. كما يوضح الشكل (15) صورة المياه قبل المعالجة (1), وبعد المعالجة وفق الطريقة المدمجة عند الشروط المثلى (2).

الجدول (27): مواصفات المياه المعالجة بدمج الأكسدة الآنودية مع الادمصاص لمدة 16 ساعة بعد معالجتها بالترسيب عند الوسط pH=12 والأكسدة الآنودية لمدة 4 ساعات

المكونات		العينة الأصل	المياه المعالجة الكتروكيميائياً بوجود الفحم الفعال الحبيبي	نسبة الانخفاض %
السكاكر المختزلة	(% وزناً)	2.5	لا يوجد	100
حمض اللكتيك	(% وزناً)	1.568	لا يوجد	100
بروتين	(% وزناً)	2.875	1.1875	58.69
فوسفور	(% وزناً)	0.27	0.006	97.8
COD	(ppm)	106560	6832	**93.59**
BOD5	(ppm)	11670	1568	86.56
pH		5.21	8	-



الشكل (14): يبين طيف الامتصاص ما فوق البنفسجي للعينة الأصل, وللعينة المعالجة بالترسيب عند pH=12, وللعينة المعالجة بالأكسدة الآنودية لمدة 4 ساعات بوجود NaCl بتركيز 0.5 مول/ ليتر, وللعينة المعالجة بدمج الأكسدة الآنودية مع الادمصاص بوجود الفحم الفعال الحبيبي لمدة 16 ساعة



الشكل (15): يبين (1) العينة الأصل,(2) والعينة بعد المعالجة المدمجة وفق المراحل الثلاث عند الشروط المثلى

IV.9. تأثير تكرار عمليتي المعالجة بالأكسدة الآنودية والالكتروكيميائية بوجود الفحم:

تم دراسة تأثير تكرار عمليتي المعالجة بالأكسدة الآنودية والمعالجة الالكتروكيميائية بوجود حبيبات الفحم الفعّال, وذلك بمعالجة عينة مياه نقع عند الشروط المثلى من pH=12, ودرجة الحرارة, وسرعة التحريك, وكثافة التيار المطبقة, وزمن المعالجة, والمسافة بين المساري, وكمية الفحم الفعّال. وبعد الانتهاء من عملية المعالجة المدمجة للعينة تم إضافة 0.5 مول/ ليتر من NaCl إليها, ومن ثم تكرار المعالجة الالكتروكيميائية بالأكسدة الآنودية وذلك بتطبيق تيار بكثافة ثابتة $30\ A.m^{-2}$ لمدة 4 ساعات مع التحريك, ثم يتبعها تكرار المعالجة الالكتروكيميائية بوجود حبيبات الفحم الفعال لمدة 16 ساعة.

توضح النتائج قياس قيم متطلب الأكسجين الكيميائي COD الجدول (28), والشكل (16), أن نسبة الإزالة تكون أكبر بتكرار عملية المعالجة الالكتروكيميائية بمرحلتيها ولمرة واحدة لتصل إلى 95.6%. أي أن نسبة إزالة COD يمكن أن تعطي نتيجة مرضية بتكرار عملية المعالجة الالكتروكيميائية لعدة مرات متتالية.

الجدول (28): تغير قيم COD للمياه المعالجة وفق الطريقة المدمجة متبوعة بتكرار عملية المعالجة الالكتروكيميائية عند نفس الشروط ونفس زمن المعالجة , ونسبة الإزالة لها					
COD_1	COD_2	COD_3	COD_4	COD_5	COD_6
91000	71000	60587	5860	5800	4000
نسبة الإزالة %	21.98	33.42	93.56	93.63	95.60

COD_1 للمياه قبل المعالجة.

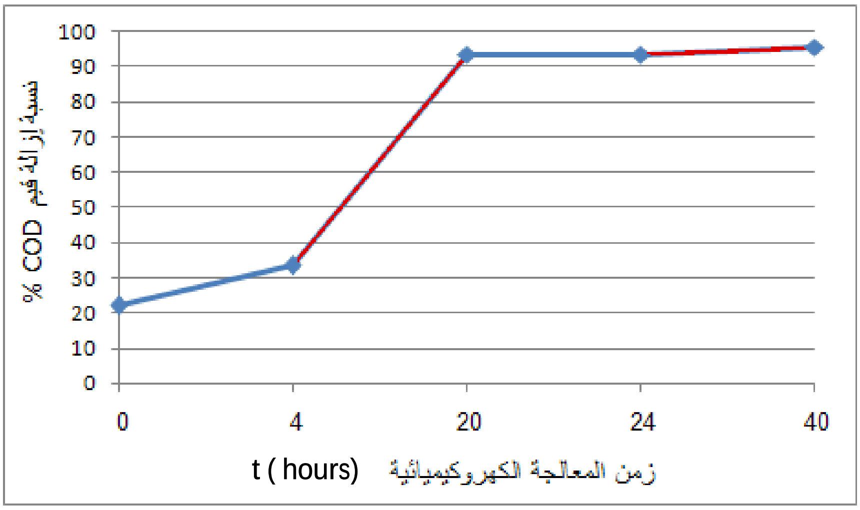
COD_2 للمياه بعد المعالجة بالترسيب الكيميائي بواسطة CaO عند pH=12

COD_3 للمياه بعد المعالجة بالأكسدة الآنودية لمدة 4 ساعات بوجود NaCl (0.5 mol/l)

COD_4 للمياه بعد المعالجة الالكتروكيميائية بوجود حبيبات الفحم الفعال لمدة 16 ساعة

COD_5 للمياه بعد تكرار المعالجة بالأكسدة الآنودية لمدة 4 ساعات

COD_6 للمياه بعد تكرار المعالجة الالكتروكيميائية بوجود حبيبات الفحم الفعال لمدة 16ساعة



الشكل (16): نسبة إزالة COD العينة المعالجة وفق الطريقة المدمجة والمتبوعة بتكرار عمليتي المعالجة الالكتروكيميائية عند نفس الشروط

10.IV. محاولة تنشيط الفحم الفعّال المستخدم ودراسة تأثيره على المعالجة المدمجة:

تم دراسة إمكانية تنشيط الفحم الفعّال المستخدم وتأثيره على عملية المعالجة المدمجة, حيث تمت عملية التنشيط بإضافة 300 مل من الماء المقطر الحاوي على NaCl بتركيز 1% وإمرار تيار شدته 1.5 أمبير لمدة ساعة. بعد الإنتهاء من عملية التنشيط وغسل الفحم, تم إعادة استخدام هذا الفحم بعملية معالجة لاحقة, وذلك بأخذ ثلاث عينات مياه نقع, تمت معالجة كل منها وفق المراحل الثلاث السابقة عند الشروط نفسها. تم في العينة الأولى استخدام فحم جديد في أثناء

المعالجة, وباستخدام الفحم المنشط في أثناء معالجة العينة الثانية, وباستخدام الفحم السابق لكن دون محاولة تنشيطه في أثناء معالجة العينة الثالثة.

نلاحظ من الجدول (29), أن نسبة الإزالة كانت أفضل ما يمكن باستخدام الفحم الفعّال لأول مرة, كما أننا حصلنا على نسبة إزالة مقبولة تصل إلى 71.98% بعد عملية محاولة تنشيط الفحم المستخدم مسبقاً باستخدام كلوريد الصوديوم بمقارنتها مع نسبة الإزالة الحاصلة باستخدام الفحم غير المنشط وهي 58.8%.

الجدول (29): قيم COD العينة الأصل , وبعد المعالجة المدمجة وفق مراحلها الثلاث بدلالة الفحم المستخدم

الفحم المستخدم	COD_1 (ppm)	COD_4 (ppm)	نسبة الإزالة %
أول مرة	101920	7120	**93.01**
بعد محاولة تنشيطه لمدة ساعة	101920	28560	**71.98**
دون تنشيط	101920	42000	58.8

COD_1 للمياه قبل المعالجة.

COD_4 للمياه بعد المعالجة المدمجة.

IV.11. دراسة إمكانية تطبيق المعالجة بالإدمصاص كمرحلة لاحقة بعد المعالجة المدمجة:

تم دراسة إمكانية تطبيق مرحلة ادمصاص إضافية بعد إجراء المعالجة المدمجة بمراحلها الثلاث. وذلك بإمرار العينة بعد معالجتها على عمود يحتوي على 20 غ من الفحم الفعال وبتدفق ثابت 4 مل/ دقيقة.

نلاحظ من الجدول (30), أن نسبة الإزالة تصل إلى 92.90% دون تطبيق المعالجة بالادمصاص, بينما تصل إلى 92.99% بعد تطبيق هذه المرحلة, أي أنه بعد إجراء عملية المعالجة بالادمصاص ازدادت نسبة الإزالة بمقدار 0.09%. أي أنه من الممكن إزالة المركبات العضوية المكلورة قبل طرحها النهائي والناتجة عن عملية الأكسدة الآنودية (في المرحلة الثانية) عند استخدام كلوريد الصوديوم ككهرليت, حيث يمكن تطبيق هذه المعالجة كمرحلة لاحقة بعد عملية المعالجة المدمجة السابقة. لكن هذا يتطلب دراسة الشروط المثلى لهذه المعالجة باستخدام الفحم الفعال الحبيبي كمادة دامصة لتحقيقها بالشكل الأمثل كدراسة pH المياه, وكمية الفحم, وسرعة التدفق.

الجدول (30): نتائج تغير قيم COD للمياه المعالجة وفق الطريقة المدمجة متبوعة بمرحلة معالجة بالامتزاز بالفحم الفعال, ويبين نسبة الإزالة لها				
COD_1	COD_2	COD_3	COD_4	COD_5
97395	74960	68698	6914	6828
نسبة الإزالة %	23.03	29.46	92.90	92.99

COD_1 للمياه قبل المعالجة.

COD_2 للمياه بعد المعالجة بالترسيب الكيميائي بواسطة CaO عند pH=12

COD_3 للمياه بعد المعالجة بالأكسدة الآنودية لمدة 4 ساعات بوجود NaCl (0.5 mol/l)

COD_4 للمياه بعد المعالجة الالكتروكيميائية بوجود حبيبات الفحم الفعال لمدة 16 ساعة

COD_5 للمياه بعد إمرارها على عمود الفحم الفعال.

IV.12. تحديد كمية الطاقة المُستهلكة وفعالية التيار:

$$\text{الطاقة المستهلكة (Kwh/Kg)} = \frac{\text{فرق الكمون المطبق X شدة التيار X زمن المعالجة}}{\text{كمية COD المزالة}}$$

$$CE\,(\%) = \frac{(COD_t - COD_{t+\Delta t}) \times F \times V}{8\, I\, \Delta t} \times 100$$

	المرحلة الثانية المُعالجة بالأكسدة الآنودية	المرحلة الثالثة المُعالجة الالكتروكيميائية بوجود الفحم
الطاقة المستهلكة kwh/kg COD	1.727	1.564
فعالية التيار %	70.36	71.96

الإستنتاجات

Conclusions

توصلنا من خلال هذا البحث إلى الإستنتاجات التالية:

1. استطعنا من خلال هذا البحث إيجاد طريقة مخبرية مناسبة لمعالجة مياه الصرف الصناعي لمعامل النشاء, بتطبيق طريقة الأكسدة الآنودية بوجود حبيبات الفحم الفعّال كمادة مُحفزة في عملية التحطيم الالكتروكيميائي بعد عملية معالجتها بطريقة الترسيب الكيميائي بواسطة الكلس الحي حيث أعطت نتائج مُرضية في انخفاض قيم COD. يمكن كمرحلة لاحقة دراسة الشروط المثلى لحجوم صناعية أكبر, وهو ليس من إمكانيات مخابر أبحاث جامعية.

2. أثبتت المعالجة المدمجة المقترحة قدرتها على معالجة مياه الصرف الصناعي لمعامل النشاء, وتحطيم المركبات العضوية المتواجدة فيها بمختلف أنواعها, بزمن قصير نسبياً بمقارنتها مع طرائق المعالجة الحيوية.

3. أعطت عملية المعالجة بالأكسدة الآنودية نتائج أفضل بمقارنتها مع طرائق المعالجة الأخرى (المعالجة بالأكسدة الالكتروكيميائية بكاشف فنتون, أو المعالجة بالتخثير بنوعيه الكيميائي والالكتروكيميائي, أوالمعالجة بالامتزاز), وذلك باستخدام كلوريد الصوديوم ككهرليت مناسب عند pH=12.

4. تم الوصول إلى أفضل النتائج من خلال المعالجة المدمجة المقترحة والتي تتضمن دمج طريقة الترسيب مع المعالجة بالأكسدة الآنودية والمتبوعة بمرحلة ثالثة وهي دمج المعالجة الالكتروكيميائية مع الادمصاص بوجود الفحم الفعّال, باعتبار أن المعالجة بطريقة الأكسدة الآنودية بمفردها لم تعطِ نتائج مُرضية بشكل كاف.

5. بينت نتائج قياسات COD أن نسبة الإزالة تكون أكبر بتكرار عملية المعالجة الالكتروكيميائية بمرحلتيها ولمرة واحدة لتصل إلى 95.6%. أي أن نسبة إزالة COD يمكن أن تعطي نتيجة مرضية بتكرار عملية المعالجة الالكتروكيميائية لعدة مرات متتالية.

6. دلت النتائج على أن عملية محاولة تنشيط الفحم المستخدم مسبقاً, بتطبيق تيار شدته 1.5 أمبير لمدة ساعة, وباستخدام كلوريد الصوديوم, أعطت نسبة إزالة مقبولة تصل إلى 71.98% بتطبيق المعالجة المدمجة المقترحة, وذلك بمقارنتها مع نسبة الإزالة الحاصلة باستخدام الفحم غير المنشط. وبالتالي يمكن تنشيط الفحم المستخدم.

7. يمكن تطبيق مرحلة المعالجة بالادمصاص باستخدام الفحم الفعال الحبيبي, كمادة دامصة, كمرحلة لاحقة بعد عملية المعالجة المدمجة السابقة. لكن هذا يتطلب دراسة الشروط المثلى لهذه المعالجة لتحقيقها بالشكل الأمثل كدراسة pH المياه, وكمية الفحم, وسرعة التدفق.

8. إن أكسيد الكالسيوم هو أفضل الأملاح المستخدمة في عملية الترسيب, حيث أدى إلى انخفاض في قيمة COD بنسبة تتراوح بين (15–24)%, وأفضل النتائج كانت عند pH=12, وعند درجة الحرارة 25° م. وتم الحصول على راسب أبيض يحتوي على نسبة من الأملاح المعدنية القلوية (كالسيوم, مغنيزيوم), وعلى كمية من المادة العضوية التي تُزيد من خصوبة التربة من جهة, والتي تخفّض من معدل حموضة التربة من جهة أخرى. وبالتالي يمكن أن يكون مفيداً للتربة كسماد.

الأبحاث المنشورة

1. **صدّيق** حسّان، **يسري** نائل، **يغمور** أكرم، 2010 – **المعالجة الكيميائية والكهربائية لمياه الصرف الصناعي لمعامل النشاء التي تعمل بالطريقة الرطبة**، مجلة بحوث جامعـــة حلـــب، *سلســـلة العلـــوم الأساسية*، العدد 68.

المراجع

REFERENCES

1. كمال محمود, بودقجي عامر, "**التلوث والأمن الصناعي**", منشورات جامعة حلب, كلية العلوم,1999 .
2. وزارة الاسكان والتعمير، "**المخلفات الصناعية الضارة على البيئة**"، 2005.
3. فؤاد فارس مراد, " **تلوث البيئة والأمن الصناعي**", منشورات جامعة البعث, كلية الهندسة الكيميائية البترولية, 1983.
4. محمد يونس شفيق, "**تلوث البيئة**" دار الفرقان, عمان, الطبعة الأولى 1999.
5. الصالح فؤاد, "**التلوث البيئي**", دار جفرا للدراسات والنشر, دمشق, الطبعة الأولى 1977.
6. ابراهيم أبو سعدة محمد نجيب، "**التلوث البيئي ودور الكائنات الدقيقة إيجاباً وسلباً**"، دار الفكر العربي، القاهرة، الطبعة الأولى, 2000.
7. **Water Scarcity in the Arab Region-Major Problems and Attempts to alleviate their Impacts**, 2007 - Springer Netherlands, Volume 59, pages 519-547. www.springerlink.com/index/j154760270kr7431.pdf.
8. الرفاعي فواز، "**استغلال المياه غير التقليدية بالإدارة المتكاملة للموارد المائية ودور محطات المعالجة**"، الشركة العامة للصرف الصحي بحلب, 2002.
9. **Water, Summary,** 2007. http://siteresources.worldbank.org/INTMENA/Resources/WaterSummary_ARB.pdf.
10. خدام منذر، "**المياه العربية: الازمة والمشكلات، والحلول...**"، ندوة دمشق العربية الأولى حول المياه ومشكلاتها، شباط 2005.
11. **Water problems in Syria,** 2007- Via Recta.
12. وزارة الدولة لشؤون البيئة، "**المرتسم الوطني للسلامة الكيميائية**"، حزيران 2002.
13. وزارة الدولة لشؤون البيئة, "**الإستراتيجية وخطة العمل الوطنية البيئية في سورية**", 2003.
14. **Water Pollution And Health,** 2006, *Kathmandu University Medical Journal*, 4 (1), 128-134.
15. **Making the Most of Scarcity: Accountability for Better Water Management Results in the Middle East and North Africa**, *World Bank Publications*, www.worldbank.org
16. كاخيا طارق إسماعيل, "**الأسس الحديثة في صناعة النشاء والقطر الصناعي**" ـــ الجمعية الكيميائية السورية, جامعة حلب, 2005.
17. Eckhoff Steven R., Watson Stanley A., 2009 - **Corn and Sorghum Starches: Production**, Starch (Third Edition), Pages 373-439.
18. Pérez O. E., Haros M., Suarez C., 2001 - **Corn steeping: influence of time and lactic acid on isolation and thermal properties of starch**, *Journal of Food Engineering, Volume 48, Issue 3*, Pages 251-256.

19. مصطفى قاسم, **تكنولوجيا السكر ومنتجاته**, كلية الزراعة, 1992.
20. Verma M., Brar Satinder K., Tyagi R.D., Surampalli R.Y., Valero J.R., 2007 - **Starch industry wastewater as a substrate for antagonist, Trichoderma viride production**, *Bioresource Technology, 98 (11), Pages 2154-2162.*
21. Johnson Ronald R., Klosterman E. W. and Bentley O. G., 1962 - **Energy Value of Lactic Acid and Corn Steepwater and their Effects on Digestibility of Ruminant Rations,** *J Anim Sci, 21 , 887-891.*
22. Cecava. Michael J., 1995 - **Concentrates for Beef Cattle**, Beef Cattle Feeding and Nutrition (Second Edition), Pages 138-166.
23. Rajasimman M., and Karthikeyan C., 2007 - **Aerobic digestion of starch wastewater in a fluidized bed bioreactor with low density biomass support**. *Journal of Hazardous Materials, Pages 82-86.*
24. Del Re G., Di Giacomo G., Spera L., Veglio F., 2003 - **Integrated approach in the biotreatment of starch wastes by Rhizopus oligosporus: kinetic analysis**, *Desalination 156, 389-396*.
25. Colin X., Farinet J.-L., Rojas O., and Alazard D., 2007 - **Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow filter with bamboo as support.** *Bioresource Technology, Volume 98, Pages 1602-1607.*
26. Rajbhandari B. K., and Annachhatre A. P., 2004 - **Anaerobic ponds treatment of starch wastewater**. *Bioresource Technology, Volume 95, Issue (2), Pages 135-143.*
27. Lu Na., Zhou Shun-gui., Zhuang Li., Zhang Jin-tao., Ni Jin-ren., 2009 - **Electricity generation from starch processing wastewater using microbial fuel cell technology**, *Biochemical Engineering Journal, Volume 43, Issue (3), Pages 246-251.*
28. Beatriz Cancino , Francisco Rossier , Claudia Orellana., 2006 **- Corn starch waste water treatment with membrane technologies**: pilot test. Desalination 200, 750-751.
29. Wu Y. V., 1988 - **Reverse Osmosis and Ultrafiltration of Corn Light Steep-Water Solubles**, *Cereal Chem. 65(2), 105-109*.
30. Dennis J. O'Brien and James C. Craig, Jr., 1999 - **Recovery of Lysine from Corn Steepwater**, *Cereal Chem. 76(6), 949–952.*
31. Frank Rosa., **1985 - Water treatment specification manual**, Mc Graw-Hill book company, (New York).
32. James M. Ebeling, Philip L. Sibrell, Sarah R. Ogden, Steven T. Summerfelt., 2003 - **Evaluation of chemical coagulation–flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge**, *Aquacultural Engineering, Volume 29, Issues 1-2, Pages 23-42.*
33. Buzzini A.P., Patrizzi L.J., Motheo A.J., Pires E.C., 2007- **Preliminary evaluation of the electrochemical and chemical coagulation processes in the post-treatment of effluent from an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor**, *Journal of Environmental Management, Volume 85, Issue 4, Pages 847-857.*
34. Meyssami B., and Kasaeian A. B., 2005 - **Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation**. *Bioresource Technology, Pages 303-307.*
35. Walter T. Z., 2004 - **Advanced Oxidation Processes, Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes**, 1st ed., CRC Press LLC, USA.
36. Russell D. L., 2006 - **Disinfection, Practical Wastewater Treatment, Practical Wastewater Treatment**, 1st ed., Wiley Interscience, USA,
37. Lin. Sheng H, Lin. Chi M., 1993 - **Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation,** *water Research, Volume 27, Issue 12, Pages 1743-1748*.

38. Lin S. H., Line C. M., 1991-92 - *J. Environmental Systems*, 21(2), 143-156.
39. Pichat P., 2003 – **Photocatalytic Degradation of Pollutants in Water and Air: Basic Concepts and Applications, Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants**, 1st ed., Marcel Dekker Inc., USA.
40. Davis R.J., Ganier J.L., 1994 - *Water Environmental Research*, 66, 50-53.
41. Southerm T. G., 1995 - **Technical Solutions to the Color Problem: a Critical Review in Peter C., Color in Dyehouse Effluent**, 1st ed., SDC, UK, P. P. 73-91.
42. Ruth Yu-Li Y., Adrian T., 1995 - **Color removal from dye wastewaters by adsorption using powdered activated carbon**, *Mass transfer studies*, 63(1), 48 – 54.
43. Al-Degs Y., Khraisheh M.A.M., Allen S.J., Ahmad M.N., 2000 - **Effect of Carbon Surface Chemistry on The Removal of Reactive Dyes From Textile Effluent**, *Water research*, 34(3), 927-935.
44. Brillas E., Sauleda R., 1998 - **Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton , photoelectro-Fenton and peroxi-coagulation processes**, *J. Electrochem. Soc.* (145) 759–765.
45. Brillas E., Casado J., 2002 - **Aniline degradation by electro-Fenton and peroxicoagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment**, *Chemosphere* (47) 241–248.
46. Vlyssides A., Barampouti E.M., Mai S., 2004 - **Degradation of methylparation in aqueous solution by electrochemical oxidation,** *Environ. Sci. Technol*, (38) 6125–6131.
47. Comninellis C., Nerini A., 1995 - **Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment**, J. Appl. Electrochem. (25) 23–28.
48. Korbahti B.K., Tanyolac A., 2003 - **Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor**, *Water Res*. 37 1505–1514.
49. Lanza M.R.V., Bertazzoli R., 2002 - **Cyanide oxidation from wastewater in a flow electrochemical reactor**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 22–26.
50. Bockris J.O'M., Kim J., 1997 - **Electrochemical treatment of low level nuclear wastes**, *J.Appl. Electrochem*. 27 623–634.
51. Bejankiwar R.S., 2002 - **Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater**: feasibility study,*Water Res*. 36 4386–4390.
52. Naumczyk J., Szpyrkowicz L., Zilio-Grandi F., 1996 - **Electrochemical treatment of textile wastewater**,*Water Sci. Technol*. 34 17–24.
53. Rao N.N., Somasekhar K.M., Kaul S.N., Szpyrkowicz L., 2001 - **Electrochemical oxidation of tannery wastewater**, J. Chem. Technol. Biotechnol. 76 1124–1131.
54. Guven G., Perendeci A., Tanyolac A., 2008 - **Electrochemical treatment of deproteinated whey wastewater and optimization of treatment conditions with response surface methodology**, J. Hazard. Mater. 157 69–78.
55. Israilides C.J., Vlyssides A.G., Mourafeti V.N., Karvouni G., 1997 - **Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system**, Bioresour. Technol. 61 163–170.
56. Manisankar P., Viswanathan S., Rani C., 2003 - **Electrochemical treatment of distillery effluent using catalytic anodes**, Green Chem. 5 270–274.
57. Yavuz Y., 2007 **- EC and EF processes for the treatment of alcohol distillerywastewater**, Sep. Purif. Technol. 53 135–140.
58. Vijayaraghavan K., Ahmad D., Lesa R., 2006 - **Electrolytic treatment of beer brewery wastewater**, Ind. Eng. Chem. Res. 45 6854–6859.
59. Vlyssides A.G., Israilides C.J., Loizidou M., Karvouni G., Mourafeti V., 1997 - **Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses**,Water Sci. Technol. 36 271–278.

60. Rajeshwar K., Ibanez J.G., Swain G.M., 1994 - **Electrochemistry and the environment**, *J. Appl. Electrochem*. (24) 1077–1091.
61. Tarr.M.A, Marcel Dekker ., 2003 -**Electrochemical Methods For degradation of organic pollutants in aqueous media** , 1st ed.
62. Brillas E., Cabot P.L., Casado J., 2003 – **Electrochemical Methods For Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Media**, **Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants**, 1st ed., Marcel Dekker Inc., USA.
63. Rajeshwar K., Ibanez J.G., 1997 - **Environmental Electrochemistry Fundamentals and Applications in Pollution Abatement**, 1st ed, Academic Press, San Diego U.S.A.
64. توما مروان، يسري نائل، ايرانوس كربيس، "**معالجة بعض محاليل الأصبغة الصناعية بطريقة الأكسدة المصعدية والتعرف على المركبات الناتجة**"، رسالة ماجستير, جامعة حلب، 2008.
65. Panizza M., Cerisola G., 2003 - **Electrochemical Oxidation of 2-Naphthol With In Situ Electrogenerated Active Chlorine**, *Electrochimica acta*, 48(11), 1515-1519.
66. Hazel B. G., 1995 – **Industry evaluation of colour reduction and removal – The Demos Project, Color in Dyehouse Effluent**, 1st ed., SDC, UK, P. P. 61-72.
67. حريتاني محمد، يسري نائل، برصوميان كيفورك، "**معالجة بعض محاليل الأصبغة الصناعية بطريقة الأكسدة الكهربائية بكاشف فينتون والتعرف على المركبات الناتجة**"، رسالة ماجستير, جامعة حلب، 2009.
68. Chen G., 2004 – **Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment,** *Separation and Purification Technology*, 38, 11-41.
69. American Public Health Association/ American Water Works Association/ Water Environment Federation., 1998 **- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, *American Public Health Association*, 20th ed, Washington, DC, USA.
70. Gabriela Roa-Morales., Eduardo Campos-Medina., Juan Aguilera-Cotero.,Bryan Bilyeu., Carlos Barrera-D´ıaz., 2007 - **Aluminum electrocoagulation with peroxide applied to wastewater from pasta and cookie processing**, Separation and Purification Technology, 54, 124–129.
71. Rajkumar D., Palanivelu K., and Balasubramanian N., 2004 - **Combined electrochemical degradation and activated carbon adsorption treatments for wastewater containing mixed phenolic compounds**, NRC Canada.
72. AOAC International., 1995 **– Official Methods of Analysis of AOAC International**, 16th Ed, Patricia Cunniff, Arlington, Virginia, USA.
73. Donaldson J.D., Grimes S.M. Yasri N.G., Wheals B., Parrick J., Errington W.E., 2002 - **Anodic Oxidation of The Dye Materials Methylene Blue, Acid Blue 25, Reactive Blue 2 and Reactive Blue 15 and The Characterisation of Novel Intermediate Compounds in The Anodic Oxidation of Methylene Blue**; *Journal of chemical technology and biotechnology*, 77(7), 756-760.
74. JEFFERY. G. H., BASSETT. J., MENDHAM. J., DENNEY. R.C., 1989 - **Vogel 's Textbook of Quantitative Chemical Analysis**, Vogel 's Textbook , 5th ed.
75. Analytical Methods of the Member Companies of the Corn Refiners Association, **Steepwater Analysis**, J-58-[1].
76. Analytical Methods of the Member Companies of the Corn Refiners Association, **Steepwater Analysis**, J-36-[1].

77. دهان محمود، "**كيمياء وتحليل الأغذية**", القسم العملي, مديرية الكتب والمطبوعـــات, جامعـــة حلـــب, 1989.

78. Analytical Methods of the Member Companies of the Corn Refiners Association, **Steepwater Analysis**, J-56-1.

79. Vlyssides A.G., Papaioannou D., Loizidoy M., Karlis P.K., Zorpas A.A., 2000 – **Testing an Electrochemical Method for Treatment of Textile Dye Wastewater**, *Waste Management*, 20, 569-574.

SUMMARY

Chemical treatment of real industrial starch wastewater, which was resulted from wet processing operation, was performed on the three successive stages. The first stage includes the precipitation with calcium oxide, the second involves the electriooxidation, the third stage includes a combined system of electrooxidation and adsorption. The activated carbon particles in the third stage were exploited as bipolar system. To insure no dissolution of the anode material, in the second and the third stage, an appropriate titanium mesh anode coated with iridium oxide was used with normal mesh titanium cathode.

After 4hours first stage electrolysis and 16hours second stage electrolysis, an optimum 93.59% COD removal was obtained, that in a condition of pH=12, ambient temperature, present of 0.5M NaCl as electrolyte, and current density of 30 $A.m^{-2}$. In this work a characterization of wastewater before and after each treatment stage was performed by quantitative analysis of COD, BOD_5, reduced sugars as dextrose, lactic acid, protein, phosphorus. The results prove the possibility of the application of the above proposed method for the treatment of industrial starch wastewater which resulted from wet processing operation.

As results of this work, we found the following:

Characteristics	Waste	After treatment	The Rate of reduction %
COD ppm	106560	6832	93.59
BOD_5 ppm	11670	1568	86.56
Reduced sugars %	2.5	-	100
lactic acid %	1.568	-	100
Protein %	2.875	1.1875	58.69
Phosphorus %	0.27	0.006	97.8

SYRIAN ARAB REPUBLIC
ALEPPO UNIVERSITY
FACULTY OF SCIENCES
CHEMISTRY
DEPARTMENT

Chemical Treatment of Industrial Starch Wastewater Which has resulted from wet processing operation

Thesis Submitted For M. Sc. Degree in Chemistry

BY
AKram Yaghmour

Supervised By

Dr. H. SADDIK **Dr. N. YASRI**

2010

SYRIAN ARAB REPUBLIC
ALEPPO UNIVERSITY
FACULTY OF SCIENCES
CHEMISTRY
DEPARTMENT

Chemical Treatment of Industrial Starch Wastewater Which has resulted from wet processing operation

Thesis Submitted For M. Sc. Degree in Chemistry

BY
AKram Yaghmour

2010